

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

Р.Кубо

ТЕРМОДИНАМИКА

Настоящая книга представляет собой учебное пособие, которое должно помочь студентам активно усвоить материал курса термодинамики. В каждой главе кратко излагаются важнейшие необходимые теоретические сведения и приводится большое количество задач и их решения.

Книга рассчитана на студентов и аспирантов, изучающих термодинамику; она будет также полезна преподавателям вузов и лекторам, ведущим соответствующие курсы.

Содержание

Предисловие редакторов перевода	5
Предисловие к английскому изданию	6
Предисловие к японскому изданию	7
Глава 1. Термодинамическое состояние и первый закон термодинамики	11
Основные положения.	11
§ 1. Предмет термодинамики	11
§ 2. Понятие теплового равновесия (нулевой закон термодинамики)	12
§ 3. Термодинамический контакт	13
§ 4. Термодинамические величины	14
§ 5. Процесс изменения состояния	15
§ 6. Первый закон термодинамики	16
§ 7. Теплота и энтальпия	19
§ 8. Применение первого закона термодинамики к инфинитезимальным процессам	20
§ 9. Температура	21
§ 10. Теплоемкость. Удельная теплоемкость	22
§ 11. Уравнение состояния	23
§ 12. Замена независимых переменных	29
Примеры	29
Задачи	42
Решения	48
Литература	71
Глава 2. Второй закон термодинамики	72
Основные положения.	72
§ 1. Обратимые и необратимые процессы	72
§ 2. Лемма (цикл Карно)	73
§ 3. Второй закон термодинамики	74
§ 4. Коэффициент полезного действия общего цикла Карно	75
§ 5. Абсолютная температура	77
§ 6. Неравенство Клаузиуса для произвольного цикла	81
§ 7. Энтропия	82
§ 8. Аддитивность энтропии	85
§ 9. Общая формулировка второго закона термодинамики	86

§ 10. Направление реальных процессов	87
§ 11. Максимальная и минимальная работа	89
Примеры	90
Задачи	97
Решения	106
Литература	141
Глава 3. Термодинамические функции и условия равновесия	142
Основные положения	142
§ 1. Термодинамические функции	142
§ 2. Преобразование Лежандра	146
§ 3. Уравнение Гиббса — Дюгема	146
§ 4. Определение термодинамических величин и термодинамические соотношения	147
§ 5. Третий закон термодинамики (теорема Нернста — Планка)	149
§ 6. Равновесие двух систем	150
§ 7. Условия равновесия для заданного термостата	151
§ 8. Термодинамические неравенства	153
§ 9. Принцип Ле-Шателье — Брауна	156
Примеры	158
Задачи	170
Решения	176
Литература	198
Глава 4. Равновесие фаз и химическое равновесие	199
Основные положения.	199
§ 1. Фаза	199
§ 2. Равновесие между различными фазами чистого вещества	199
§ 3. Поверхностное натяжение	201
§ 4. Равновесие в многокомпонентной многофазной системе	202
§ 5. Правило фаз Гиббса	204
§ 6. Химический потенциал газа	206
§ 7. Химический потенциал и давление насыщенных паров	208
§ 8. Разбавленные растворы	209
§ 9. Идеальные растворы (идеальные твердые растворы) и регулярные растворы	210
§ 10. Выражения для концентрации растворов	211
§ 11. Активность и коэффициент активности	211
§ 12*. Растворы сильных электролитов	212
§ 13. Химическое равновесие	214
§ 14. Термодинамика электрохимического элемента	216
§ 15. Применение третьего закона термодинамики	219
Примеры	220
Задачи	237
Решения	251
Литература	297

Предметный указатель

Курсивом выделены номера тех страниц, на которых дается основное определение данного термина.

- Абсолютный нуль температуры *150*,
170, 192
Адиабата 97, 108
Адиабатический температурный
коэффициент 171
Азеотропия 246
Активность *211*
— коэффициент 235
Амфотерный электролит 285
Аналитическая формулировка
термодинамики 142
Аррениуса теория диссоциации 214
Атмосферное давление 44
Бойля кривая 56, 40, 41
Больцмана постоянная 25, 269
Большой потенциал 143
Вагнера — Энгельгардта элемент 249
ван дер Ваальса газа внутренняя
энергия 129
— — критическое состояние 36
— — теплоемкость удельная при
постоянном объеме 103
— — термодинамический потенциал
244
— — уравнение состояния 26, 36, 38,
129, 135, 290
— — энтропия 129
— — эффект Джоуля — Томсона 135
Вант Гоффа закон 235, 284
Вечный двигатель второго рода 75
— — первого рода 17
Взаимодействие механическое 13
— тепловое 13
Вильсона камера 245, 251, 277
Вириальное разложение 28
Вириальный коэффициент 28, 119
Внутреннее трение 48
Внутренняя сила 21
— энергия 16, 143, 157
Водород 84, 85
Возгонка 246
Воздух 32, 45
— теплоемкость 163, 164
— энтальпия 160
Второй закон термодинамики 86
Высокополимерный раствор 247, 251,
284, 296
Газовая постоянная 25
Гей-Люссака эксперимент 102
Генри закон 209, 240, 259
Гиббса — Гельмгольца уравнение
105
Гиббса — Дюгема уравнение *146*,
173, 190, 209, 222, 234, 240, 248,
258
Гиббса — Пойнтинга уравнение 201
Гиббса правило фаз 204
— уравнение 82
Давление атмосферное 52
— равновесное 253
Даниэля элемент 216, 217, 236
Двухкомпонентная система 222
Дебая — Хюккеля уравнение *213*,
249
Джоулево тепло 70
Джоуля — Томсона коэффициент
101, 102, 105, 120, 135, 136
— — процесс 171, 180
— — эксперимент 41, 101
— — эффект 105, 135
Джоуля цикл 97
— эффект 176, 198
Дизеля цикл 97
Диссоциация 212, 243, 267
— давление 243
— степень 235, 242
— тепловая 235
Дитеричи уравнение состояния 44,

56, 105, 134
Диффузия 103, 248
Диэлектрик 175, 194—196
Доннана мембраны равновесие 248, 285
Дюгема — Маргулеса уравнение 259
Естественные независимые переменные 142, 143
Жидкая фаза 219, 224
Жидкость 208
— переохлажденная 101, 118
Закон действующих масс 215
— сохранения энергии 16
Замерзание 226, 228, 230, 262, 263
Зонная очистка 281
— плавка 247
Идеальные газы, смесь 25, 56, 173, 183, 206
Идеальный газ, внутренняя энергия 46, 53, 167
— — свободная энергия 116, 167
— — теплоемкость 172
— — термодинамический потенциал 116
— — уравнение состояния 25
— — энтальпия 46
— — энтропия 97, 99, 111, 167
Изотерма 220
Интегрирующий множитель 83, 127
Интенсивная величина 14
Инфинитезимальный процесс 15
Ионизации энергии 236
Ионная сила 213
Источник частиц 13
Калория термодинамическая 19
Капля жидкости 276, 296
Каратеодори принцип 75, 103, 125, 126
Карно принцип 75
— цикл 44, 73, 113, 122
Кельвина уравнение 105
Кипения точка 228, 229, 241, 262
Клаузиуса — Клапейрона уравнение 200, 252, 262, 274, 277

Клаузиуса неравенство 81
— принцип 74, 125, 126
— уравнение 44, 65
Конденсатор плоский 175
Конденсированная фаза 225
Константа равновесия 216, 219, 242, 296, 297
Контактная разность потенциалов 236
Контакт термодинамический 13, 15
Концентрация 211
Коэффициент полезного действия 75, 97
— продвижения реакции 215
Крамерса функция 143
Кривая газовой фазы 246, 279
Кривые жидкой и твердой фаз (ликвидус и солидус) 241, 246, 265, 279
Критическое состояние 36, 56
Кюри — Вейсса закон 104, 187, 192, 250
Кюри закон 28, 95, 102, 174, 192
— константа 28
— температура 250, 293, 294
Лапласа формула 238
Лежандра преобразование 146
Ле-Шателье — Брауна принцип 156, 157, 172, 182, 190
Ле-Шателье принцип 156, 249
Магнитная восприимчивость
адиабатическая 46, 100, 114, 174, 191
— — изотермическая 46, 100, 104, 114, 173, 174
Магнитное поле 28, 45, 47, 57, 174, 175
— — критическое в сверхпроводниках 245
Магнитный диполь 57
— момент 45, 46
— поток 30, 58
Магнитострикция 104
Майера соотношение 31, 32, 44, 130

- цикл 44
- Максвелла правило 41, 222, 237, 250, 252, 293
- соотношения (теоремы взаимности) 100, 116, 117, 119, 148, 166, 179, 189, 190, 197, 274, 291
- уравнения 48, 68, 69
- Массе функция 143
- Материальное взаимодействие 13, 21
- Машина тепловая 73
- Мейсснера эффект 245
- Модуль упругости объемный 42
- Молярная (молярная) доля 207, 211
- Моляльность 211
- Молярность (молярная концентрация) 211
- Намагниченность 28, 45, 57, 70
- спонтанная 294
- Намагничивающая работа 29, 70
- Насыщенный пар 208, 209
- — адиабатическое расширение 277
- — давление 208—210, 212, 221, 238, 245, 275, 277
- Натяжение 173, 176
- Неголономная система 103
- Независимые переменные 14, 29, 142, 149
- Непрерывности уравнение 65
- Нулевой закон термодинамики 12, 48, 68
- Ожижение газа 138, 180
- Окружающая среда 11, 12
- Ома закон 69
- Осмотический коэффициент 234
- Осмотическое давление 228, 285
- Отто цикл 97
- Парамагнетик, внутренняя энергия 132, 173
- идеальный 28
- свободная энергия 175
- термодинамический потенциал 173, 175
- энтропия 132, 173, 192
- Пар перегретый 48
- пересыщенный 245, 277
- Парциальное давление 26, 207
- Первый закон термодинамики 16, 66
- Переменные внешние 14
- внутренние 14, 204
- Плавление 219, 262
- Планка функция 143
- Поверхностное натяжение 201, 223, 238
- Полное давление 207
- Полупроницаемая мембрана 248
- Преобразование переменных 149
- Принцип возрастания энтропии 88
- максимальной работы 89
- Процесс адиабатический 16, 255
- квазистатический 15
- — изотермический 16
- необратимый 16, 72
- обратимый 15, 72
- Пружина 169, 192, 193
- Работа 13, 16, 17, 19, 21, 30, 47, 124
- источник 13
- максимальная 89
- минимальная 89, 96, 104, 124
- Рабочее вещество 73
- Равновесие локальное 12
- метастабильное 152, 253
- механическое 150
- тепловое 12, 88
- — в постоянном магнитном поле 293
- — условия 150—152
- устойчивость 152, 231
- химическое 214, 288
- Равновесия константа 216, 219, 242, 296, 297
- Размагничивание адиабатическое 102, 122, 174
- Размагничивающее поле 30, 70
- Раствор 209, 210, 212, 238, 259
- двухкомпонентный (бинарный) 209, 238

- идеальный 210, 240, 262
- многокомпонентный 209
- разбавленный 209, 262, 263
- регулярный 210
- сильных электролитов 212, 213, 238
- твердый 208, 257, 263
- Растворенное вещество 209, 212, 240, 259
- Растворитель 209, 228, 240, 259
- Расширение адиабатическое 101, 110, 121, 174
 - коэффициент 104
 - свободное 44, 54, 99
- Рауля закон 209
- Реакция химическая 214, 288
 - — внутренняя энергия стандартная 267
 - — равновесие 266
 - — свободная энергия 214, 243
 - — термодинамический потенциал 218
 - — энтальпия 214, 243
 - экзотермическая 289
 - эндотермическая 289
- Сакура — Тетрода формула 269
- Сверхпроводящее состояние 245, 278
- Свободная энергия (Гельмгольца) 87, 143, 158, 170, 171, 175, 177, 187
 - — диэлектрика 194, 196
 - — поверхностная 224
 - энтальпия 158
- Сегрегации постоянная 246
- Сжимаемость адиабатическая 35, 100, 114, 172
 - изотермическая 35, 100, 104, 114, 172
- Система замкнутая 12
 - изолированная 11
 - макроскопическая 11
 - многокомпонентная 202
 - открытая 12
 - термодинамическая 11
- Скорость звука 43, 46, 50
- Соответственные состояния 36, 37, 45, 56
- Состояние термодинамическое 13
- Сосуществование двух фаз 199, 200, 221
- Сплав Cu — Ni 241
- Степени свободы 204
- Стефана — Больцмана закон 47
- Твердая фаза 226
- Температура 21
 - абсолютная (Кельвина) 22, 77, 99, 104, 131
 - критическая 36, 220, 244
 - теорема существования 48, 68
 - уменьшение при адиабатическом расширении 110, 171, 180
 - шкала 22, 77, 79, 80
- Тепловое излучение 47, 63, 64, 92
- Тепловой обмен (условия равновесия) 150
 - резервуар 13, 74, 81, 88
- Теплоемкость 22, 31, 147, 277
 - молярная 22
 - неотрицательная 167
 - отрицательная 275, 277
 - при постоянном давлении 22, 46, 105, 116, 147, 160, 161, 165
 - — — магнитном поле 46, 174
 - — — объеме 46, 116, 147, 160, 161, 165
 - — — химическом потенциале 174
 - — — электрическом поле 195
 - удельная 22, 31, 147
 - — насыщенного пара 245, 274, 275
- Теплопроводность 48
- Теплота парообразования 219, 225
 - — скрытая 254
 - — перехода 200
 - — плавления 219, 263
 - — расширения скрытая 104, 131
- Термодинамические неравенства 155
 - переменные (переменные состояния) 14
 - потенциалы 142, 143

— функции 146, 147, 157
Термодинамический потенциал
Гиббса 96, 143, 147, 171, 183, 184
Термодинамическое состояние 13
Термометр газовый 22, 77, 105, 136
Томсона (Кельвина) принцип 74, 90, 97, 103, 125, 127
Томсона Дж. Дж. уравнение 296
Третий закон термодинамики
(теорема Нернста — Планка)
149, 170, 173, 186, 192, 219
Тройная точка 205, 226, 237, 252, 253
Удельные молярные величины 148
Уравнение состояния 23, 99
Устойчивость термодинамическая
185
Фаза 199, 200, 204
— внутреннее условие равновесия
204
Фазовая диаграмма 227, 233, 240,
247, 257, 263
Фазовое равновесие 199
Фазовый переход высших порядков
201
— первого и второго рода 200
Фазы, разделение 222
Фарадея постоянная 218
Ферромагнетик 293
— теплоемкость 250, 294
Фугативность 207, 212, 215, 239

Функции состояния 14, 17
Химическая постоянная 183, 206, 219, 269
— — условная 269
Химический потенциал 20, 148
— — газа 206
Цикл 15
— необратимый 73
— обратимый 73
Эвтектическая точка 226, 241, 264
Эйлера уравнение 147
Экстенсивная величина 14, 239
Электродвижущая сила 217, 218, 236,
243, 249
Электронейтральности условие 215
Электроны тепловые 243, 269
Электрохимический потенциал 218
Элемент электрохимический 216, 243
Энергия 14, 16, 17, 157
— переноса массы 16, 17, 202
— удельная молярная 148
Энтальпия 19, 41, 67, 143, 157, 171
— удельная молярная 148
Энтропия 82, 83, 143, 157, 171
— аддитивность 83
— зависимость от температуры 121
— плавления 264
— поверхности 255
— смешения 95, 207
— удельная молярная 148
Якобиан 149

Предисловие редакторов перевода

Настоящий учебник термодинамики, написанный профессором Р. Кубо при участии Х. Ичимура, Ц. Усуи и Н. Хасизуме, представляет собой первую часть оригинального курса термодинамики и статистической механики, в котором совмещается краткое изложение основ теории с подробным решением большого количества задач. Вторая часть курса, «Статистическая механика», была издана на русском языке в 1967 г. издательством «Мир» и вызвала большой интерес читателей, что свидетельствует о потребности в учебных пособиях такого типа.

В учебнике рассмотрены обычные разделы термодинамики. Первая и вторая главы посвящены изложению первого и второго законов термодинамики, где авторы, отступая от сложившихся традиций, с самого начала формулируют законы таким образом, что они пригодны и для открытых систем (с обменом вещества). Это облегчает авторам изложение метода термодинамических потенциалов и условий равновесия, которые рассмотрены в гл. 3. Гл. 4 посвящена приложению термодинамики к теории равновесия фаз и химическому равновесию. Как и в курсе «Статистической механики», теоретические разделы в каждой главе изложены предельно кратко, но достаточно ясно и иллюстрируются подробно разобранными примерами. Далее предлагаются задачи в порядке возрастающей трудности с подробными решениями. Изложение оживляют весьма интересные «Отступления», обычно содержащие любопытные научные или исторические сведения.

Несомненно, что этот оригинальный учебник-задачник принесет большую пользу студентам, приступающим к изучению курса термодинамики, и аспирантам, как физикам, так и химикам; он может быть широко использован также преподавателями университетов и физико-технических вузов.

Перевод выполнили А. Г. Башкиров (гл. 1 и 2) и Е. Е. Тареева (гл. 3 и 4).

*Д. Н. Зубарев
Н. М. Плакида*

Предисловие к английскому изданию

Предлагаемая книга представляет собой первые четыре главы учебника «Задачи и примеры по термодинамике и статистической механике», опубликованного в «Университетской серии» японским издательством «Сокабо». Несмотря на то что английский перевод второй части этого учебника под названием «Статистическая механика. Современный курс с задачами и решениями» вышел в издательстве «Норс Холланд компани» раньше, предлагаемую книгу следует рассматривать как первый том учебника.

Английское название несколько отличается от оригинального, что, по-видимому, отражает некоторое недопонимание целей, преследовавшихся авторами при написании книги. Это отнюдь не обычный учебник, а скорее пособие, призванное помочь студенту активно изучить предмет путем самостоятельных размышлений и решения задач. При этом приводимые в тексте решения задач могут быть использованы самым различным образом. Поэтому материал, помещенный в разделах «Основные положения», написан по возможности сжато, с тем чтобы читателю было удобно просматривать его повторно при решении задач. Значительная часть вопросов, обычно рассматриваемых в учебниках, приводится в замаскированной форме — в задачах и примерах. В этом смысле настоящая книга дает замкнутое изложение предмета. Тем не менее следует порекомендовать студентам наряду с настоящей книгой пользоваться также каким-либо стандартным учебником.

Перевод с японского на английский был сделан в основном доктором Хадзими Секи, некоторые разделы перевели авторы. Как редактору японского и английского изданий мне хотелось бы выразить глубокую благодарность доктору Х. Секи, а также профессора Б. Спрингеру и Д. Уорсу, которые взяли на себя труд прочитать рукопись и помогли нам преодолеть некоторые лингвистические трудности. Я также благодарен миссис Н. Хасидзуме и миссис М. Сузуки за помощь в подготовке рукописи.

Риого Кубо

Предисловие к японскому изданию

Термодинамика и статистическая механика совершенно необходимы при изучении физических свойств вещества. Статистическая механика наряду с квантовой механикой является основой современной физики; ее цель состоит во всестороннем исследовании физических явлений с микроскопической точки зрения на основе атомной физики. Поэтому глубокие знания статистической механики и умение применять ее на практике необходимы не только студентам, изучающим физические свойства вещества, но и тем, кто занимается ядерной физикой и даже астрофизикой. Вне рамок физики статистическая механика теперь все больше и больше проникает в такие науки, как химия, биология и те многочисленные области техники, развитие которых связано с успехами современной физики.

Термодинамика всецело принадлежит классической физике, и поэтому иногда студенты, увлеченные изучением современной физики, считают ее малозначительной наукой. Даже для студентов-химиков положение стало совершенно иным, чем несколько десятилетий назад, когда физическая химия представляла собой не что иное, как химическую термодинамику. Необходимо подчеркнуть, что и сейчас термодинамика, представляющая собой один из основных разделов физики, играет столь же важную роль, как и во второй половине прошлого века. Термодинамика демонстрирует ценность феноменологического подхода. В ней не используются в явном виде какие-либо физические образы или модели, например представления об атомах или молекулах, а устанавливаются соотношения между такими несколько абстрактными величинами, как энергия, энтропия, свободная энергия и т. д. При этом термодинамика не опирается на интуитивные представления, как атомная теория; это является одной из причин того, что студенты считают термодинамику трудной для усвоения и не умеют применять ее для рассмотрения конкретных задач. Однако благодаря простоте логических построений термодинамика часто позволяет с очень общих позиций разобраться в физической сути данной задачи. В этом состоит огромное преимущество феноменологического подхода.

Очевидно, однако, что, ограничиваясь только термодинамическим рассмотрением, невозможно провести более глубокое исследование атомных процессов, происходящих при данном физическом явлении. Это возможно сделать лишь с помощью квантовой механики и статистической механики. Статистическая механика позволяет установить связь между физическими законами микро- и макромира. Квантовая механика, взятая в отрыве от статистической механики, не всегда могла бы описывать реальные физические явления. В этом смысле статистическую механику необходимо рассматривать как один из ключевых разделов современной физики.

Как и во всякой другой науке, невозможно хорошо усвоить статистическую механику, выучив только ее основные принципы. Необходимо довольно долго тренироваться, чтобы овладеть методами статистики, т. е. научиться пользоваться статистической механикой при решении конкретных физических задач. Некоторые представления и методы статистической механики и термодинамики существенно отличаются от используемых в других разделах физики. Нам часто приходилось встречать студентов, которые знакомы с основными положениями термодинамики и статистической механики, но с трудом овладевают их методами и не умеют решать конкретные задачи. Это обычно связано с недостаточной и неправильной подготовкой.

Цель настоящей книги — помочь студентам в изучении термодинамики и статистической механики и в овладении соответствующими методами. Книга содержит основные положения теории, примеры и большое число задач с полными решениями. Хотя разделы «Основные положения» написаны довольно кратко, они охватывают все наиболее важные вопросы теории. Предполагается, что эту книгу можно читать, не пользуясь другими учебниками. Изучив материал «Основных положений», читатель в достаточной мере познакомится с основами термодинамики и статистической механики. Примеры дополняют теоретические разделы, но в основном они должны показать читателю, как следует применять теорию при решении физических задач.

Задачи разделены на три группы А, Б, В в порядке возрастания трудности. Если читатель располагает достаточным количеством времени, он может перерешать все задачи подряд в каждой главе. В противном случае мы рекомендуем ему сначала решить задачи группы А по всей книге, а при возможности вернуться к задачам групп Б и В. Даже решив только задачи группы А, читатель почувствует, что он стал лучше разбираться в физической стороне явлений. Число задач в группе А достаточно велико, так что сначала можно выбрать из них примерно половину и решить их, вернувшись к оставшимся позже. Для удобства звездочкой (★)

отмечены те параграфы и примеры, которые не нужны при решении задач группы А.

В приведенных в настоящей книге задачах по термодинамике и статистической механике рассматриваются главным образом равновесные состояния. Вероятно, было бы желательно охватить и кинетические методы, а также приложения термодинамики и статистической механики к неравновесным проблемам. Нам пришлось, однако, ограничиться лишь сжатым рассмотрением этих вопросов в последней главе (гл. 6 «Статистической механики»¹⁾). Это вызвано тем, что объем книги и так оказался гораздо больше, чем предполагалось ранее; кроме того, задачи на неравновесные процессы, конечно, значительно более сложны.

Как упоминалось ранее, квантовая механика описывает динамику микромира. В этом смысле статистическая механика должна быть квантовой. Поскольку, однако, целью настоящей книги является обучение методам статистической механики, для решения задач групп А и Б вполне достаточно элементарных сведений по квантовой механике. Поэтому даже те студенты, которые не специализируются на изучении физики, но имеют простейшие представления о квантовой механике, не встретят серьезных трудностей, начав читать эту книгу.

При изучении физической проблемы очень важно понимать ее как проблему именно *физическую*. Математические выкладки иногда скучны, а иногда требуют определенных технических навыков. Не следует, конечно, пренебрегать изучением математических методов, но было бы большой ошибкой увлечься математикой и забыть про физику. Преподавателям часто приходится иметь дело со студенческими работами, где студент получает правильные значащие цифры, но при этом ошибается на два-три порядка по величине или в размерности. Однажды проф. Нагаока — пионер японской физики — во время лекции проводил вычисления на доске. В конце вычислений он поменял знак в ответе, заметив: «Здесь скорее должен стоять плюс, чем минус. Не так ли?» Ошибиться в математических выкладках очень легко. Поэтому физические соображения особенно важны, ибо они позволяют определить правильный знак, даже если вычисления подвели вас. Во многих случаях результат, полученный при вычислениях, легко понять, по крайней мере качественно. Его, может быть, трудно угадать до вычисления, но, проведя все выкладки, не следует лениться подумать над результатом еще раз и попытаться понять его физический смысл. Подобные замечания не делаются в реше-

¹⁾ Напоминаем читателю, что в оригинальном японском издании термодинамика и статистическая механика содержались в одной книге.

ниях задач, поэтому мы особенно подчеркиваем здесь важность такого подхода.

Проводя семинары со студентами, мы иногда делаем перерывы, чтобы поговорить о разных проблемах. Точно так же в разных местах книги мы позволили себе так называемые «Отступления». Изучая материал книги и решая задачи, читатель тоже, как мы надеемся, найдет время немного отвлечься и за чашкой кофе или сигаретой прочитать авторские отступления.

Разделы «Основные положения» почти целиком написаны Р. Кубо. Примеры и задачи отбирались всеми авторами. Окончательная проверка решений была проведена Р. Кубо, а общая компоновка книги осуществлена Н. Хасизуме. Авторы будут благодарны читателям за все замечания о тех ошибках, которые могли ускользнуть от нашего внимания.

Риого Кубо

Термодинамическое состояние и первый закон термодинамики

В этой главе обсуждается понятие термодинамического состояния, а также понятия, связанные с первым законом термодинамики. Приступающие к изучению термодинамики должны иметь ясное представление о физическом смысле этих понятий. В частности, нужно отметить, что работа и теплота не являются функциями состояния, а зависят от пути перехода из одного состояния системы в другое.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

§ 1. Предмет термодинамики

Ниже перечисляются и поясняются некоторые основные понятия и термины, используемые в термодинамике. Чтобы не загромождать изложение, не всем понятиям дается строгое определение. В тех случаях, когда это необходимо по ходу рассуждений, приводятся более строгие определения.

Термодинамические системы. Термодинамика занимается изучением *макроскопических* систем, *пространственные* размеры которых и *время существования* достаточны для проведения нормальных процессов измерения. Такого рода системы могут состоять из большого числа материальных частиц (например молекул, атомов, электронов и т. д.), или полей, например электромагнитного поля. В любом случае мы имеем дело с динамическими системами, обладающими чрезвычайно большим числом степеней свободы. Системы с малым числом степеней свободы термодинамикой не рассматриваются.

Термостат. Если изучается часть полной системы, то остальную часть будем называть окружающей средой, или окружением. Более абстрактно окружение можно рассматривать, как термостат, который налагает некоторые условия на изучаемую систему (например, условия постоянства температуры, давления, химического потенциала и т. д.).

Изолированная система. Независимая система, которая совершенно не взаимодействует с окружающей средой, называется изолированной системой.

Замкнутая система. Система, которая не обменивается *веществом* с окружающей средой, называется замкнутой системой.

Открытая система. Система, которая обменивается *веществом* с окружающей средой, называется открытой системой.

§ 2. Понятие теплового равновесия (нулевой закон термодинамики)

Состояние теплового равновесия изолированной системы. Изолированная система (например, газ, заключенный в сосуде с не-теплопроводящими стенками) независимо от своего начального состояния в конечном итоге приходит в состояние, которое в дальнейшем уже не меняется. Это конечное состояние называется *состоянием термического, или теплового, равновесия*. Если говорить о микроскопической картине, то материальные частицы продолжают свое сложное движение, но с макроскопической точки зрения термически равновесное состояние является простым состоянием, которое определяется несколькими параметрами, как, например, температурой и давлением¹⁾.

Тепловое равновесие двух систем. Если две изолированные системы A и B приведены в контакт друг с другом, то полная система $A + B$ в конечном итоге переходит в состояние теплового равновесия. В этом случае говорят, что системы A и B находятся в состоянии теплового равновесия друг с другом. Каждая из систем A и B в отдельности также находится в состоянии теплового равновесия. *Это равновесие не нарушится, если устранить контакт между системами, а затем через некоторое время восстановить его.* Следовательно, если установление контакта между двумя системами A и B , которые до этого были изолированными, не приводит ни к каким изменениям, то можно считать, что эти системы находятся в тепловом равновесии друг с другом ($A \sim B$).

Нулевой закон термодинамики (закон транзитивности теплового равновесия). Если системы A и B находятся в тепловом равновесии и системы B и C находятся в тепловом равновесии, то системы A и C также находятся в тепловом равновесии между собой:

$$A \sim B, \quad B \sim C \rightarrow A \sim C. \quad (1.1)$$

Этот эмпирический закон называется нулевым законом термодинамики.

¹⁾ Термически равновесное состояние, определенное таким образом, принято называть термодинамически равновесным.— *Прим. ред.*

Термодинамическое состояние, или просто состояние системы. В буквальном смысле этот термин означает то же самое, что и состояние теплового равновесия. Однако в общем случае можно считать, что полная система находится в термодинамическом состоянии, если различные ее части находятся в термически равновесных состояниях, тогда как для всей системы в целом это несправедливо. Например, если в системе из двух тел A и B каждое тело имеет свою температуру T_A и T_B , то о полной системе можно сказать, что она находится в термодинамическом состоянии, которое определяется температурами (T_A , T_B). Термически равновесные состояния, в которых находятся отдельные части системы, называются *локально равновесными*.

§ 3. Термодинамический контакт

Термодинамическим контактом называется такая связь между системами, при которой возможно хотя бы одно из следующих типов взаимодействия между термодинамическими системами:

1. *Механическое взаимодействие.* Если одна система совершает работу над другой системой с помощью механических или электромагнитных сил, то взаимодействие такого рода называется механическим.

2. *Тепловое взаимодействие.* Взаимодействие, которое приводит к изменению энергии и совершается в форме передачи тепла посредством теплопроводности или тепловой радиации, называется тепловым взаимодействием. Стенка, через которую тепловое взаимодействие невозможно, называется *адиабатической*.

3. *Материальное взаимодействие.* Взаимодействие, которое приводит к обмену веществом между двумя системами, называется материальным взаимодействием. Полупроницаемая мембрана обеспечивает взаимодействие такого рода.

Идеализацией взаимодействий 2 и 3 можно считать такое взаимодействие, которое является достаточно слабым, чтобы не влиять на свойства системы, но вместе с тем достаточно сильным, чтобы приводить к эффектам, которые могут быть обнаружены в процессе наблюдения.

Если рассматривать термостат как источник, который действует на исследуемую систему одним из вышеупомянутых способов, то этот термостат можно называть соответственно *источником работы*, *тепловым резервуаром* (тепловой баней) или *источником (резервуаром) частиц*. Обычно принимают, что источник, или резервуар, намного больше системы и поэтому он остается в заданном равновесном состоянии независимо от того, какое влияние он оказывает на систему, находящуюся с ним в контакте.

§ 4. Термодинамические величины

Функции состояния. Физические величины, имеющие определенное значение для каждого термически равновесного состояния системы, называются термодинамическими величинами или функциями состояния. К ним относятся, например, температура, давление, внутренняя энергия, энтальпия и энтропия.

Переменные состояния, или термодинамические переменные. В узком смысле слова эти величины представляют собой упомянутые выше термодинамические величины. В более широком смысле термодинамического состояния они означают физические величины, определяющие локально равновесное состояние. Если соответствующим образом выбрать совокупность независимых переменных так, чтобы она была необходимой и достаточной для определения состояния, то остальные величины, характеризующие состояние, являются функциями этих переменных. Число независимых переменных, описывающих термически равновесное состояние, определяется эмпирически.

Интенсивные и экстенсивные величины. Если систему, находящуюся в термически равновесном состоянии, разделить на части с помощью непроницаемых перегородок, то каждая часть останется в равновесном состоянии. Следовательно, равновесное состояние однородной системы является ее внутренним свойством и определяется термодинамическими переменными, не зависящими от размеров системы. Такие величины называются интенсивными. К их числу относятся, например, температура, давление, химический потенциал. С другой стороны, переменные, значения которых изменяются пропорционально размерам или массе системы при ее разбиении на части, не нарушающем равновесного состояния, называются экстенсивными величинами. Пример: масса компонентов, энергия, энтропия и др.

Внутренние и внешние переменные. В некоторых случаях термодинамические переменные можно разбить на две категории: внутренние и внешние. Внешние переменные определяют состояние окружающей среды. Например, внешними переменными можно считать положение поршня в цилиндре, содержащем газ, или напряженность электрического либо магнитного поля, действующего на систему. Однако их можно рассматривать и как внутренние переменные, если поршень или источники поля включены в систему, а не в окружающую среду. Следовательно, различие между внутренними и внешними переменными зависит от того, где мы проводим границу между системой и окружающей средой, находящейся с ней в контакте. Во избежание недоразумений необходимо всегда иметь в виду это обстоятельство, особенно в случае механических контактов.

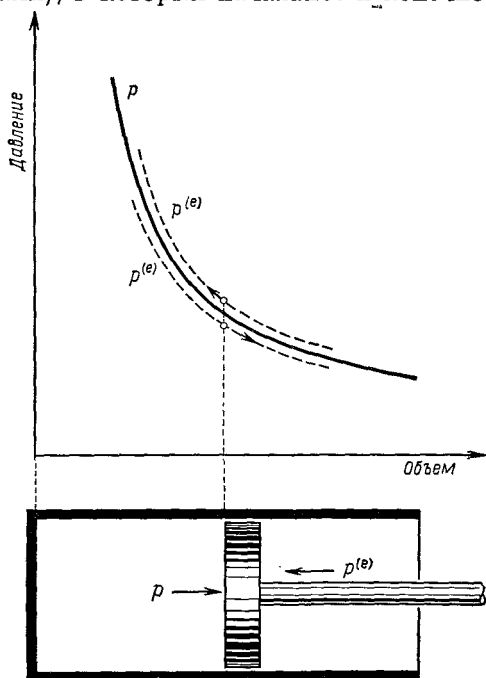
§ 5. Процесс изменения состояния

Термодинамика рассматривает только такие изменения состояния системы (происходящие или сами по себе, или под действием контактов с другими системами), в которых начальное и конечное состояния являются термодинамическими (но не обязательно термически равновесными). Однако промежуточные состояния, через которые проходит система, могут и не быть термодинамическими. Вообще говоря, они могут быть очень сложными состояниями. Промежуточные состояния будут термодинамическими только в тех случаях, когда процесс совершается чрезвычайно медленно. При таких условиях процесс можно описать, рассматривая изменение достаточного числа термодинамических величин.

Цикл. Циклом называется процесс, при котором начальное и конечное состояния системы совпадают.

Инфинитезимальный процесс. Если разница между начальным и конечным состояниями системы бесконечно мала, то такой процесс называется инфинитезимальным.

Квазистатический процесс. Так принято называть идеальные процессы, в течение которых система и окружающая среда остаются в термически равновесном состоянии. Такой процесс приблизительно реализуется в тех случаях, когда изменения происходят достаточно медленно. Например, для того чтобы сжать газ, внешнее давление $p^{(e)}$ должно быть незначительно больше давления газа p , а чтобы расширить газ, внешнее давление $p^{(e)}$ должно быть незначительно меньше p (фиг. 1). В предельном случае очень медленных изменений оба процесса происходят по одной и той же траектории в противоположных направлениях. Следовательно, квазистатический процесс является обратимым (см. гл. 2, § 1). Перечислим наиболее важные квазистатические процессы.



Ф и г. 1.

а. Квазистатический изотермический процесс. В таком процессе система находится в контакте с термостатом, имеющим постоянную температуру (тепловым резервуаром), и процесс происходит квазистатически при этой температуре.

б. Квазистатический адиабатический процесс. Так называется квазистатический процесс, при котором система не имеет теплового (и материального) контакта с окружающей средой, но при воздействии системы на окружающую среду или, наоборот, окружающей среды на систему может совершаться работа.

Квазистатические адиабатические процессы иногда называются просто адиабатическими, но, так как может существовать адиабатический необратимый процесс, нужно ясно различать оба эти случая (см. гл. 2, § 1, где обсуждается различие между обратимыми и необратимыми процессами).

§ 6. Первый закон термодинамики

Хотя первый закон термодинамики является частным случаем общего закона сохранения энергии, он предполагает существование внутренней энергии, которая представляет собой термодинамическую величину.

Первый закон термодинамики. При переходе системы из начального состояния 1 в конечное состояние 2 получаемая системой от окружающей среды сумма работы A , теплоты Q и энергии переноса массы Z ¹⁾ определяется только состояниями 1 и 2; эта сумма не зависит от того, каким способом осуществляется переход из 1 в 2. Это означает, что существует такая величина U , характеризующая внутреннее состояние системы, что разность ее значений в состояниях 1 и 2 определяется соотношением

$$U_2 - U_1 = A + Q + Z. \quad (1.2)$$

Функция U представляет собой внутреннюю энергию системы. Если система характеризуется механической энергией (кинетической или потенциальной), то соотношение (1.2) заменяется соотношением

$$E_2 - E_1 = A + Q + Z, \quad (1.2')$$

где E — полная энергия системы, включая механическую энергию.

Первый закон термодинамики представляет собой закон сохранения энергии. Его можно записать в форме

$$E_{\text{полн}} = \text{const},$$

где $E_{\text{полн}}$ — полная энергия всей системы, включая все подсистемы, участвующие в рассматриваемом процессе. Соотношение (1.2)

¹⁾ Для величины Z автор пользуется термином «mass action», не имеющим однозначного эквивалента в литературе на русском языке. Мы будем пользоваться термином «энергия переноса массы». — Прим. ред.

или (1.2') записано для подсистемы, энергия которой изменяется в результате того, что эта подсистема обменивается энергией с другими частями системы (окружающей средой) с помощью различных механизмов взаимодействия. Работа A , теплота Q и энергия переноса массы Z представляют собой количества энергии, получаемой через соответствующие контакты.

Читатель должен быть знаком с понятиями работы и теплоты хотя бы из курса элементарной физики. Об энергии переноса массы Z , возможно, известно меньше. Она представляет собой количество энергии, которая передается системе не в виде работы или теплоты, а при переносе массы вещества из окружающей среды. Эта величина обычно вводится в учебниках термодинамики значительно позже, а именно при рассмотрении неоднородных систем. Здесь она введена для полноты формулировки первого закона термодинамики.

Вечный двигатель первого рода. Для циклического процесса имеет место соотношение

$$A + Q + Z = 0. \quad (1.3)$$

Следовательно, система производит работу — A над окружающей средой, а получает от окружающей среды в свою очередь $Q + Z$. Вечный двигатель первого рода должен был бы только совершать работу над окружающей средой, ничего не получая от нее. Следовательно, первый закон термодинамики можно назвать также *принципом невозможности вечного двигателя первого рода*.

Внутренняя энергия. Внутренней энергией мы называем энергию, заключенную в системе. При этом обычно не учитывается кинетическая энергия системы в целом и потенциальная энергия системы во внешнем поле (хотя в некоторых случаях потенциальную энергию можно рассматривать как часть внутренней энергии). При микроскопическом рассмотрении это означает, что внутренняя энергия равна сумме кинетической энергии отдельных молекул и энергии взаимодействия между ними. Однако термодинамика обычно не затрагивает вопроса о природе внутренней энергии. Первый закон термодинамики утверждает, что внутренняя энергия является *функцией состояния*. Аддитивную постоянную, входящую во внутреннюю энергию, можно фиксировать, выбрав некоторое исходное состояние за нулевую точку отсчета внутренней энергии. На фиг. 2 изображена внутренняя энергия воздуха как функция температуры и давления. Точка C является критической (см. пример 8).

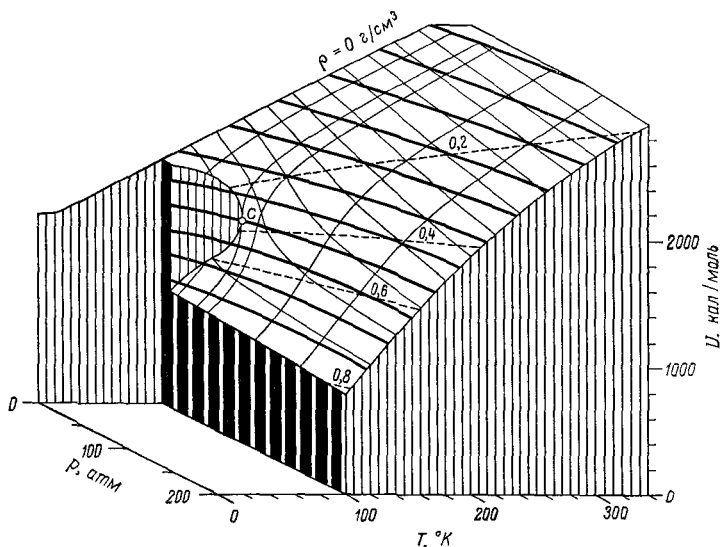
Зависимость работы, теплоты и энергии переноса массы от процесса. В отличие от U величины A , Q и Z в соотношениях (1.2) и (1.2') зависят от того, каким способом осуществляется переход из одного состояния в другое. Например, переход из состояния 1

в состояние 2 может осуществиться путем механического воздействия или путем передачи тепла, т. е.

$$U_2 - U_1 = A \text{ (процесс I),}$$

$$U_2 - U_1 = Q \text{ (процесс II).} \quad (1.4)$$

Отсюда следует, что A , Q и Z не являются функциями состояния и что их невозможно выразить через разность функций состояния.



Ф и г. 2. Внутренняя энергия воздуха.

Тем не менее позитивная формулировка первого закона термодинамики состоит в утверждении, что сумма $A + Q + Z$ является функцией состояния.

ОТСТУПЛЕНИЕ 1

Основатели первого закона термодинамики. Если бы в 50-е годы прошлого столетия был поставлен памятник неизвестному ученому, то наиболее подходящей для него была бы следующая надпись: «В память горя и отчаяния тех, кто пытался создать вечный двигатель». Но закон сохранения энергии, или первый закон термодинамики, доказавший тщетность этих попыток, связан преимущественно с тремя великими именами: Майер, Гельмгольц и Джоуль.

Юлиус Роберт Майер (1814—1878) действительно был гением, пришедшим в наш мир с единственной целью: сделать это великое открытие. Германн Людвиг Фердинанд Гельмгольц (1821—1894) назвал этот закон «*Erhaltung der Kraft*», т. е. законом сохранения энергии.

Подобно Майеру он начал свою деятельность как врач, но прожил замечательную жизнь как величайший физиолог и физик того времени. Джеймс Прескотт Джоуль (1818—1889) работал более сорока лет над экспериментальным исследованием эквивалентности работы и теплоты.

Из этих трех гигантов Майер был первым, кому удалось прийти к этому закону, и последним, чья деятельность была признана. Его жизнь была наиболее драматичной. Ослепляющая вспышка гениального предвидения озарила его, двадцатипятилетнего немецкого корабельного врача, однажды вблизи Явы, когда он заметил, что венозная кровь у оперируемого больного оказалась необыкновенно ярко-красной. Майер предположил, что это может быть связано с созданной Лавуазье теорией окисления крови у животных. Из этой теории следовало, что в тропических зонах процесс окисления крови может происходить медленнее из-за уменьшения скорости теплообмена организма животного с окружающей средой. Обобщение этого наблюдения привело Майера к идее об эквивалентности тепла и механической работы. Следующие три года после этого путешествия Майер работал дома как врач, отдавая все свободное время завершению своей первой работы по сохранению энергии: «Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur». Эта работа была послана в журнал «Poggendorf Annalen», но никогда не была там опубликована. В 1842 г. Либиг опубликовал ее в своем журнале «Annalen der Chemie und Pharmacie», где в течение многих лет она оставалась незамеченной.

До 1851 г. Майер написал четыре статьи. В течение этих лет необыкновенно напряженной работы он не занимался ничем, кроме своей теории. В 1852 г. он заболел психическим расстройством и попал в больницу. Через два года он вышел оттуда, но уже никогда более не возвращался к научной деятельности.

§ 7. Теплота и энтальпия

Предположим, что переход из состояния 1 в 2, обусловленный тепловым воздействием, может происходить также и под влиянием механического воздействия [процесс I в соотношении (1.4)]. Тогда количество тепла Q , которое вводится при тепловом воздействии [процесс II в соотношении (1.4)], можно охарактеризовать эквивалентной работой A . Этот способ определения количества тепла показывает, что оно может измеряться в единицах работы. Принятая единица определяется соотношением (для термодинамической калории ¹⁾)

$$1 \text{ кал} = 4,1840 \text{ Дж.}$$

Эквивалентность теплоты и работы, чему соответствуют, в частности, соотношения (1.4), по сути дела и представляет собой первый закон термодинамики. Экспериментальное определение теплового эквивалента работы было осуществлено Джоулем.

Если изменение состояния системы происходит при *постоянном давлении* (изобарический процесс), то механическая работа, связанная с изменением объема ΔV , определяется просто как $-p\Delta V$.

¹⁾ Существует несколько различных определений калории.

Если при этом не производится никакой другой работы, то, согласно первому закону, должно выполняться соотношение

$$U_2 - U_1 = p(V_1 - V_2) + Q.$$

Поэтому удобно ввести функцию

$$H = U + pV$$

и записать

$$H_2 - H_1 = Q. \quad (1.4')$$

Введенная здесь величина H называется энтальпией, или тепловой функцией.

§ 8. Применение первого закона термодинамики к инфинитезимальным процессам

Для инфинитезимального процесса соотношение (1.2) можно записать в форме

$$dU = d'Q + d'A + d'Z. \quad (1.5)$$

В частности, если окружающая среда представляет собой одну простую систему, то

$$d'A = -p^{(e)}dV + \sum_i X_i^{(e)}dx_i, \quad (1.6a)$$

$$d'Z = \sum_{j=1}^c \mu_j^{(e)}dN_j \quad (= \sum_{j=1}^c \bar{G}_j^{(e)}dn_j), \quad (1.6b)$$

где $p^{(e)}$ — давление окружающей среды, V — объем системы, $X_i^{(e)}$ — сила i -го типа, действующая на систему со стороны окружающей среды, x_i — координата системы, соответствующая силе $X_i^{(e)}$, N_j — число молекул или молей j -го компонента системы¹⁾, $\mu_j^{(e)}$ — химический потенциал (отнесенный к одной молекуле или одному молю) j -го компонента окружающей среды. При квазистатическом инфинитезимальном процессе система находится почти в равновесии с окружающей средой, в связи с чем имеют место соотношения

$$d'A = -pdV + \sum X_i dx_i, \quad (1.7a)$$

$$d'Z = \sum_j \mu_j dN_j. \quad (1.7b)$$

¹⁾ Если N_j представляет собой число молей, то его обозначают через n_j ; химический потенциал, отнесенный к одному молю, обозначается через $\bar{G}_j$ (см. гл. 3, § 3). Иногда вместо числа молекул или молей используется масса j -го компонента M_j . В этом случае химический потенциал относится к 1 г. В настоящей книге, если не оговорено иное, химический потенциал обычно отнесен к одной молекуле или к одному молю.

В общем случае *квазистатического процесса*

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 d'Q - \int_1^2 p dV + \sum_i \int_1^2 X_i dx_i + \sum_j \int_1^2 \mu_j dN_j, \quad (1.8)$$

где p и μ_j — давление и химический потенциал системы, которые равны соответствующим величинам для окружающей среды, ибо система находится в равновесии с окружающей средой. Точно так же внешние силы находятся в равновесии с силами действия системы на окружающую среду, поэтому верхний индекс e у $X_i^{(e)}$ можно опустить. Интегрирование соотношений (1.8) производится вдоль траектории процесса.

Обозначение d' . Так как передаваемое тепло, совершаемая механическая работа и энергия переноса массы зависят от характера процесса, соответствующие бесконечно малые величины не являются точными дифференциалами функций состояния. Обозначение d' введено, чтобы подчеркнуть этот момент.

Работа. В общем случае сила $X^{(e)}$, с которой окружающая среда действует на систему, определяется таким образом, что бесконечно малая работа, производимая при изменении обобщенной координаты x , равна $X^{(e)}dx$. Соотношение (1.6a) лишний раз подчеркивает это определение. В случае давления $X \rightarrow -p$. В квазистатическом процессе система находится в равновесии с окружающей средой, в связи с чем $p^{(e)} = p$, точно так же $X^{(e)} = X$ (внутренняя сила).

Материальное взаимодействие. Аналогично соотношение (1.6b) можно рассматривать как определение химического потенциала j -го компонента окружающей среды. Пока мы можем сказать о химическом потенциале только то, что он является некоторой характеристикой окружающей среды по отношению к j -му компоненту системы, однако он будет широко использоваться начиная с гл. 3. В квазистатическом процессе $\mu_j^{(e)} = \mu_j$.

§ 9. Температура

Температура определяется как величина, позволяющая описывать тепловое равновесие между телами, находящимися в тепловом контакте. Если θ_1 и θ_2 — температуры двух тел, то соотношение $\theta_1 = \theta_2$ является условием теплового равновесия. Если же $\theta_1 > \theta_2$, то при тепловом контакте между двумя телами температура θ_1 будет уменьшаться, а θ_2 — увеличиваться. Очевидно, если $\theta_1 = \theta_2$ и $\theta_2 = \theta_3$, то $\theta_1 = \theta_3$ в соответствии с условием (1.1). В свою очередь понятие температуры основано на соотношении (1.1) (см. задачу 23).

Хотя выбор температурной шкалы на этом этапе рассуждений совершенно произволен, можно ввести абсолютную шкалу, которая будет обоснована при введении второго закона термодинамики. Далее мы всюду будем пользоваться абсолютной или стогоградусной температурной шкалой.

Абсолютная температура будет обозначаться через T . Для построения *эмпирической* температурной шкалы можно воспользоваться газовым *термометром*. Произвольную температурную шкалу θ можно преобразовать в абсолютную T с помощью соотношения

$$\frac{T}{T_0} = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{(pV)_\theta}{(pV)_{\theta_0}}, \quad T_{\text{тройной точки воды}} = 273,16^\circ \text{ K} \quad (1.9)$$

(см. гл. 2, задача 37). Стоградусная температурная шкала (шкала Цельсия) определяется соотношением

$$0^\circ \text{C} = 273,15^\circ \text{ K}.$$

§ 10. Теплоемкость. Удельная теплоемкость

Пусть системе квазистатически сообщается количество тепла $d'Q$. Предположим, что это осуществляется с помощью такого процесса, который, сохраняя постоянную величину x , увеличивает температуру системы на dT ; тогда величину

$$C_x = \frac{d'Q}{dT} \quad (1.10)$$

будем называть *теплоемкостью* системы для такого процесса. Теплоемкость, приходящаяся на единицу массы системы, называется *удельной теплоемкостью*. Теплоемкость одного моля вещества называется *молярной* или *молекулярной теплоемкостью*.

Так как величина $d'Q$ зависит от процесса, то она становится функцией состояния, только когда процесс (или параметр x) определен. Примеры: *теплоемкость при постоянном давлении* (изобарическая теплоемкость) C_p , *удельная теплоемкость при постоянном давлении* (изобарическая удельная теплоемкость) c_p , *теплоемкость при постоянном объеме* (изохорическая теплоемкость) C_v , *удельная теплоемкость при постоянном объеме* (изохорическая удельная теплоемкость) c_v . Можно формально определить величину $C_{\text{ад}} (= 0)$ для адиабатического процесса и $C_{\text{изот}} (= \infty)$ для изотермического процесса.

ОТСТУПЛЕНИЕ 2

«Почему мы топим зимой?»

Песпециалист ответит: чтобы сделать комнату теплее; изучающий термодинамику выразится, возможно, таким образом: «Чтобы подвести

недостающую энергию». В таком случае правым окажется неспециалист, а не физик.

В соответствии с фактическим положением вещей предположим, что давление воздуха в комнате всегда равно атмосферному. В обычных обозначениях энергия единицы массы воздуха в комнате равна (аддитивной константой пренебрегаем)

$$u = c_v T$$

и, следовательно, энергия единицы объема равна

$$u^1 = c_v \rho T,$$

или, учитывая уравнение состояния $p/\rho = RT$,

$$u^1 = \frac{c_v p}{R}.$$

Для воздуха при атмосферном давлении

$$u^1 = 0,0604 \text{ кал/см}^3.$$

Следовательно, количество энергии в комнате не зависит от температуры и целиком определяется показанием барометра. Вся энергия, которую мы вводим в комнату при отоплении, уходит через поры в стенах наружу.

Я приношу бутылку красного вина из холодного погреба, и она принимает температуру теплой комнаты. Она становится теплее, однако внутренняя энергия ее увеличивается за счет наружного, а не комнатного воздуха.

Почему же все-таки мы топим? По той же самой причине, по которой жизнь на Земле была бы невозможна без солнечного излучения. При этом дело заключается не в падающей энергии. Последняя будет снова излучена вплоть до пренебрежимо малой доли, подобно тому как человек не меняет своего веса, несмотря на принятие пищи. Условия нашего существования требуют известной температуры, и чтобы ее поддерживать, используется не увеличение энергии, а понижение энтропии.

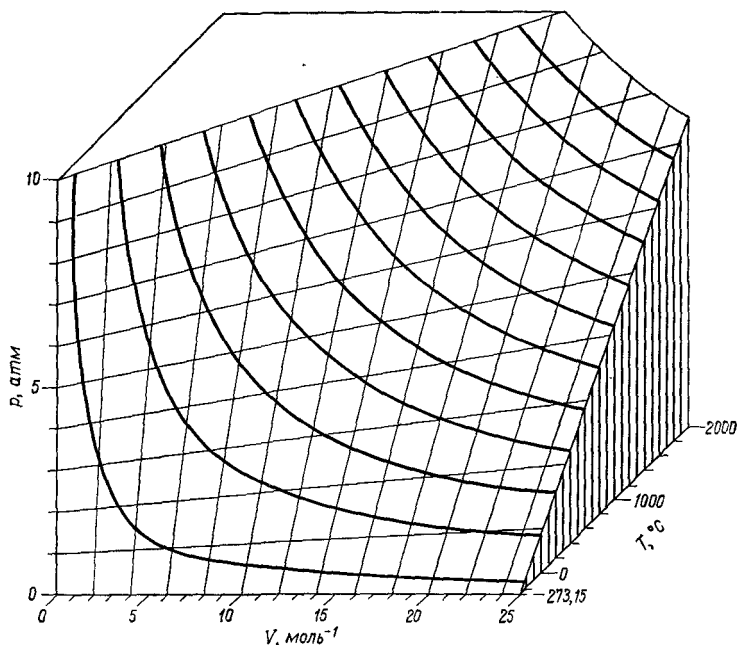
Будучи студентом, я с пользой прочел небольшую книгу Ф. Вальда «Царяца мира и ее тень». Имелась в виду энергия и энтропия. Достигнув более глубокого понимания, я пришел к выводу, что их надо поменять местами. В гигантской фабрике естественных процессов принцип энтропии занимает место директора, который предписывает вид и течение всех сделок, в то время как закон сохранения энергии играет лишь роль бухгалтера, который приводит в равновесие дебет и кредит.

Р. Эмден

Приведенная выше заметка была опубликована в английском журнале «Природа» [1]. Она показалась А. Зоммерфельду настолько интересной, что он счел нужным привести ее в своем учебнике [2]. Р. Эмден известен своими работами по астрофизике и метеорологии, в частности своей статьей «Термодинамика небесных тел» в [3].

§ 11. Уравнение состояния

Существование уравнения состояния. Для однозначного определения термически равновесного состояния системы обычно достаточно задать значения нескольких функций состояния. Например, термически равновесное состояние простого газа или жидкости определяется только двумя переменными: давлением p



Ф и г. 3. Давление идеального газа.

и удельным объемом v (иногда число переменных может быть больше; например если газ находится во внешнем электрическом или магнитном поле, то значения напряженностей этих полей E и H также являются переменными, от которых может зависеть состояние газа). Отсюда и из нулевого закона термодинамики (1.1) следует, что между температурой θ (в произвольной шкале) и функциями состояния должно существовать функциональное соотношение (см. задачу 23). Если функциями состояния являются p и v , такое соотношение можно записать в форме

$$\theta = j(p, v),$$

которая и является уравнением состояния. Подобным же образом можно показать, что и для более общих систем существуют функциональные соотношения между температурой и необходимым и достаточным набором переменных (не включающих в себя температуру), т. е. существует уравнение состояния. Однако термодинамика ничего не говорит относительно функциональной формы уравнения состояния, за исключением того, что уравнение состояния должно удовлетворять некоторым условиям устойчивости (см. гл. 3, § 8). Для каждой конкретной системы уравнения

состояния определяются эмпирически или методами статистической механики, так что в рамках термодинамики они считаются заданными при определении системы.

Уравнение состояния идеального газа. Уравнение состояния в общем виде записывается следующим образом: $pV = g(\theta)$. Однако если воспользоваться газовой температурной шкалой (с помощью второго закона термодинамики) можно показать, что она совпадает с абсолютной температурной шкалой; см. гл. 2, § 5), то это уравнение состояния принимает вид

$$pV = nRT = NkT, \quad (1.11)$$

где n — число молей, N — число молекул, R — газовая постоянная, k — постоянная Больцмана:

$$R = 8,314 \cdot 10^7 \text{ эрг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1} = 1,9872 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1},$$

$$k = 1,3803 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{град}^{-1} = 8,616 \cdot 10^{-5} \text{ эв} \cdot \text{град}^{-1}.$$

На фиг. 3 изображена поверхность, описываемая уравнением (1.11). Любой реальный газ становится идеальным в пределе высоких температур и низких плотностей. С помощью второго закона термодинамики можно показать, что внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема V (см. гл. 2, задача 2):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \quad U = U(T). \quad (1.12a)$$

Вид функции $U(T)$ определяется эмпирически или теоретически методами статистической механики. При нормальных температурах соотношение

$$U = nC_V^0 T \quad (1.12b)$$

является хорошим приближением для большинства чистых газов, поэтому теплоемкость будет постоянной. Для этих температур молярная теплоемкость при постоянном объеме C_V^0 равна

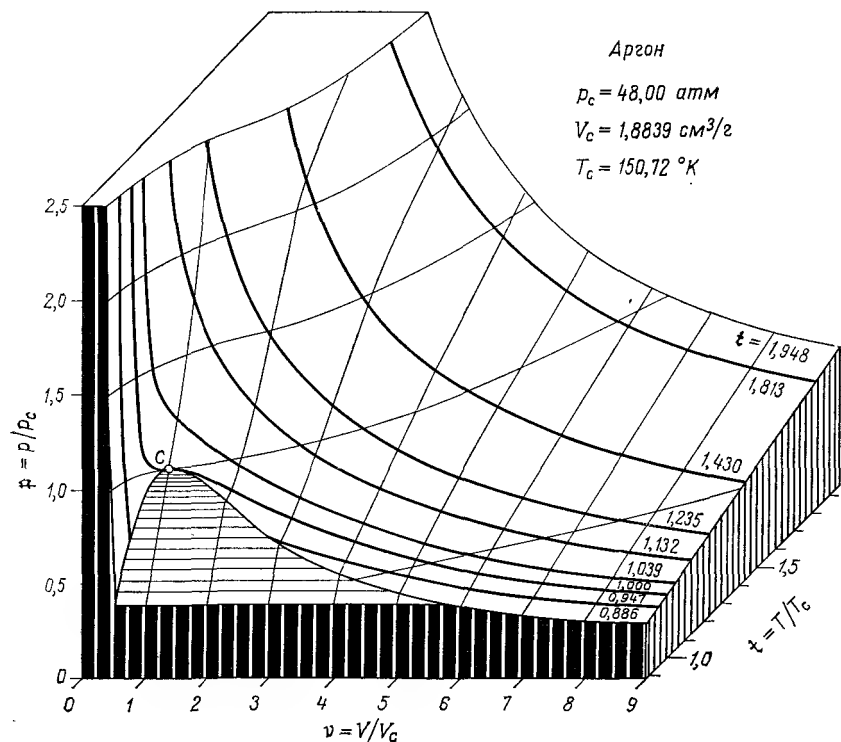
$$C_V^0 = \begin{cases} \frac{3}{2} R & (\text{одноатомный газ}), \\ \frac{5}{2} R & (\text{двухатомный газ}), \\ 3R & (\text{многоатомный газ}). \end{cases} \quad (1.13)$$

Смесь идеальных газов. Смесь из r видов идеальных газов подчиняется следующему уравнению состояния:

$$pV = nRT, \quad n = \sum_i n_i, \quad (1.14)$$

где n_i — число молей i -го компонента ($i = 1, 2, \dots, r$). Аналогом соотношения (1.12) является соотношение

$$U = \sum n_i C_{Vi}^0 T, \quad (1.15)$$



Ф и г. 4. Поверхность, описываемая уравнением состояния для аргона.

которое обычно справедливо в области средних значений температуры.

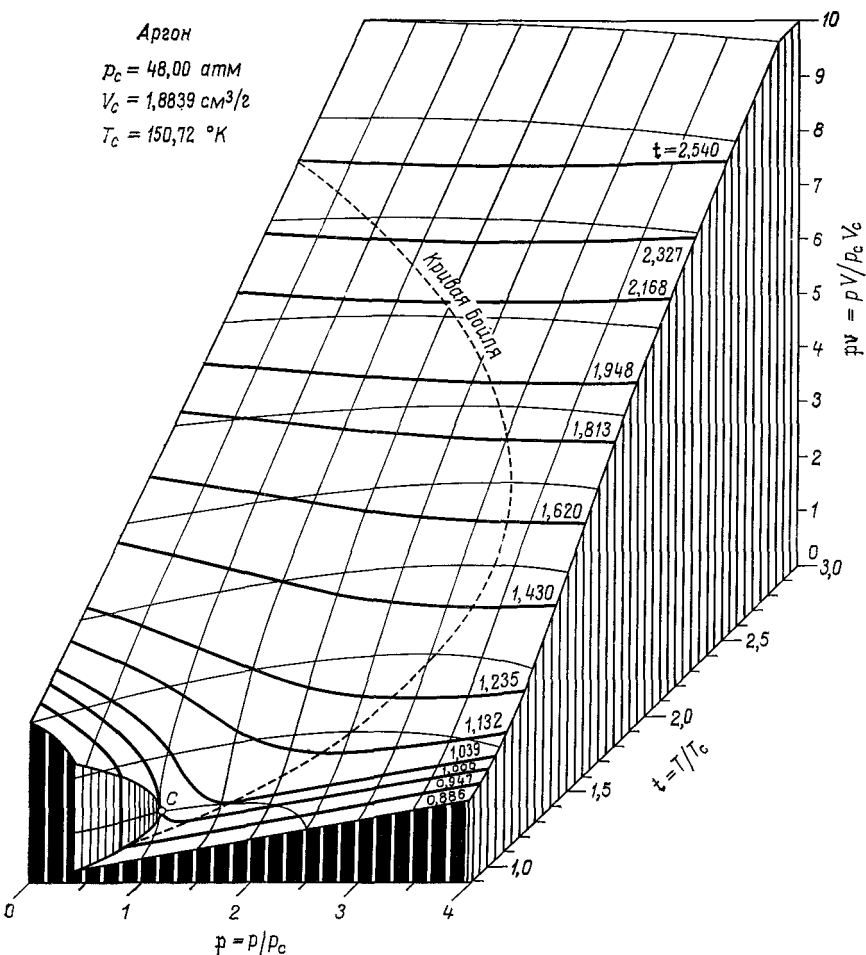
Парциальное давление i -го компонента p_i определяется соотношением

$$p_i V = n_i R T, \quad (1.16)$$

откуда следует

$$p = \sum_i p_i.$$

Уравнение состояния идеального газа пригодно для описания реальных газов в предельном случае достаточно низких давлений и достаточно высоких температур. Для более высоких давлений (более высоких плотностей) и более низких температур отклонения от закона идеального газа становятся более существенными. Это видно, например, из фиг. 4 и 5, на которых приведены данные для аргона. Оказывается, что плотный газ при охлаждении может



Ф и г. 5. Рельеф $p - V$ -поверхности для аргона.

перейти в жидкое состояние. Существует большое число уравнений состояния, описывающих плотные газы. Мы упомянем только два из них.

Уравнение состояния ван дер Ваальса записывается в виде

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad (1.17)$$

где $v = V/n$ — молярный объем газа. Благодаря своей простой аналитической форме это уравнение часто используется для приближенного описания реальных газов. Постоянные a и b для

различных газов приведены в табл. 1, взятой из книги Эпштейна [4].

Таблица 1

Газ	$a \cdot 10^{-6}$, атм.см ⁶ /моль ²	b , см ³ /моль
He	0,03415	23,71
Ne	0,2120	17,10
H ₂	0,2446	26,61
Ar	1,301	30,22
N ₂	1,346	38,52
O ₂	1,361	32,58
CO	1,486	39,87
CO ₂	3,959	42,69
N ₂ O	3,788	44,18
H ₂ O	5,468	30,52
Cl ₂	6,501	56,26
SO ₂	6,707	56,39

Вириальное разложение (уравнение состояния Камерлинг-Оннеса). Для реальных газов часто применяется следующее разложение:

$$pv = RT \left(1 + \frac{A_2}{v} + \frac{A_3}{v^2} + \dots \right), \quad (1.18)$$

или

$$pv = RT (1 + B_2p + B_3p^2 + \dots), \quad (1.19)$$

где $A_2, A_3, \dots, B_2, B_3, \dots$, являются функциями температуры и называются *вириальными коэффициентами*.

Идеальный парамагнетик и закон Кюри. Намагниченность M магнитного тела является функцией внешнего поля H и температуры T . Вещество называют идеальным парамагнетиком, если его уравнение состояния имеет вид

$$M = f\left(\frac{H}{T}\right) \quad (f(0) = 0). \quad (1.20)$$

В частности, если величина H/T мала, то уравнение (1.20) записывается в приближенной форме:

$$M = \frac{CH}{T}; \quad (1.21)$$

это соотношение называется законом Кюри, а C — константой Кюри. Неметаллические кристаллы, содержащие ионы парамагнитных металлов, часто подчиняются этому закону, однако он несправедлив при температурах, близких к абсолютному нулю (см. гл. 3, задача 26).

§ 12. Замена независимых переменных

Иногда в термодинамике в качестве независимых переменных рассматриваются p и V , а иногда T и V . Поэтому запись частных производных в виде $\partial U / \partial V$ не определяет однозначно выбора независимых переменных, и у частных производных ставятся индексы, указывающие, какие переменные сохраняются постоянными, например $(\partial U / \partial V)_p$, $(\partial U / \partial V)_T$.

Некоторые термодинамические соотношения являются обычными соотношениями между частными производными с различным выбором независимых переменных. Поэтому подобные соотношения получаются просто заменой независимых переменных.

Особенно удобно следующее тождество: если три переменные x , y и z связаны функциональной зависимостью, то можно считать z функцией от x и y , или x функцией от y и z , или y функцией z и x . В этом случае мы имеем

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1, \quad (1.22)$$

или

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{(\partial z / \partial y)_x}{(\partial z / \partial x)_y}, \quad (1.23)$$

что следует непосредственно из равенства

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy. \quad (1.24)$$

Если $z = \text{const}$, то $dz = 0$ и отношение $dx/dy = (\partial x / \partial y)_z$ должно иметь вид (1.23).

П Р И М Е Р Ы

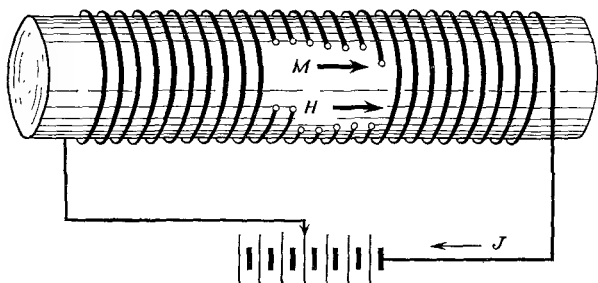
1. Магнитное тело помещено в катушку и намагничивается магнитным полем, создаваемым током, протекающим через катушку. Для простоты предположим, что в намагничиваемом теле поле H и намагниченность M однородны. Показать, что отнесенная к единице объема тела работа, совершаемая электрическим источником в процессе намагничивания, равна

$$A = \int_0^M H \cdot dM.$$

Предполагается, что магнитное тело не деформируется в процессе намагничивания.

РЕШЕНИЕ

Рассмотрим случай, когда катушка намотана вокруг достаточно длинного цилиндрического магнитного тела (фиг. 6). Магнитное поле в катушке, у которой на единицу длины приходится n витков, равно $H_J = 4\pi nJ/c$, где J — ток, проходящий по катушке. Поле H внутри магнитного вещества равно сумме поля H_J и размагничивающего поля H_M , которое, впрочем, мало, если образец имеет форму длинной иглы. Следовательно, в этом случае можно считать,



Ф и г. 6.

что $H = H_J$. Если катушка намотана по всей длине l цилиндра, имеющего площадь поперечного сечения σ , то магнитный поток через катушку равен $\Phi = \sigma n l B = V n B$, где $V = \sigma l$ — объем магнитного тела, а $B = H + 4\pi M$ — плотность потока в магнитном теле. Если ток J возрастает, то H и M , а следовательно, и B также изменяются таким образом, что, согласно закону индукции Фарадея, возникает противо-э.д.с. — $(1/c) d\Phi/dt = -V (n/c) dB/dt$. Работа, совершаемая электрическим источником для компенсации этой противо-э.д.с. за время dt при прохождении через сечение проводника заряда

$$J dt = \frac{1/4 c H_J dt}{\pi n},$$

равна

$$\begin{aligned} \frac{1}{c} \frac{d\Phi}{dt} J dt &= \frac{1}{4\pi} V H dB = \\ &= \frac{1}{4\pi} V (H dH + 4\pi H dM) = d \left(\frac{V H^2}{8\pi} \right) + V H dM. \end{aligned}$$

Первый член правой части этого выражения $d(VH^2/8\pi)$ представляет собой работу, необходимую для создания поля H независимо от наличия намагничиваемого тела. Следовательно, второй член правой части HdM можно считать отнесенной к единице объема работой, необходимой для увеличения намагниченности M на величину dM . Отсюда следует, что отнесенная к единице объема работа, необходимая для увеличения намагниченности от 0 до M ,

равна $A = \int_0^M H dM$. (Если бы было возможно зафиксировать окончательную величину намагниченности M , то работа $VH^2/8\pi$ могла бы быть возвращена электрическому источнику в процессе уменьшения H до 0, так как в этом случае мы имели бы $dB = dH$.)

2. Пусть $d'q$ — теплота, необходимая для изменения температуры 1 г вещества на величину dT при сохранении величины x постоянной. Для простоты предположим, что имеются только две независимые переменные, а именно удельный объем v и температура T . Показать, что теплоемкость c_x определяется уравнением

$$c_x = \left(\frac{d'q}{dT} \right)_x = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_x,$$

где u — внутренняя энергия на единицу массы и p — давление.

РЕШЕНИЕ

Так как масса системы сохраняется постоянной, мы можем ограничиться рассмотрением работы, совершаемой под действием давления. Из соотношений (1.5) и (1.7а) следует, что первый закон термодинамики для единицы массы можно записать в форме $d'q = du + p dv$. Изменение du внутренней энергии u , вызванное приращением dT температуры T и приращением dv удельного объема v , можно записать в форме $du = (\partial u / \partial T)_v dT + (\partial u / \partial v)_T dv$. Подставляя это выражение в соотношение для $d'q$, получаем

$$d'q = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] dv. \quad (1)$$

Хотя параметр x определяется как функция от T и v , для равновесных состояний можно считать v функцией от T и x , если выбрать T и x в качестве независимых переменных. Тогда, если величина x сохраняется постоянной, а T меняется, то $dv = (\partial v / \partial T)_x dT$. Подставляя этот результат в соотношение (1) и деля его на dT , получаем искомое соотношение.

3. Доказать соотношение

$$C_p = C_v + R \quad (\text{соотношение Майера})$$

между изобарической теплоемкостью и теплоемкостью при постоянном объеме для одного моля идеального газа.

РЕШЕНИЕ

Первый закон термодинамики для инфинитезимального квазистатического процесса для одного моля газа имеет вид [см. (1.5) и (1.7а)]

$$d'Q = dU + p dV.$$

Так как внутренняя энергия U идеального газа не зависит от объема V , мы можем считать $dU = C_V(T) dT$ и

$$d'Q = C_V(T) dT + p dV. \quad (1)$$

Теплоемкость при постоянном объеме $(d'Q/dT)_V$ и есть C_V . Поэтому перепишем соотношение (1) в виде

$$d'Q = C_V dT + d(pV) - V dp \quad (2)$$

и, подставив туда уравнение состояния $pV = RT$, получим

$$d'Q = (C_V + R) dT - V dp, \quad (3)$$

или

$$C_p = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_{dp=0} = C_V + R.$$

4. Вычислить механический эквивалент тепла J , если известно, что для воздуха при нормальных температуре и давлении (т. е. при $T = 0^\circ \text{C}$, $p = 1 \text{ атм}$) плотность $\rho = 0,00129 \text{ г/см}^3$, удельная теплоемкость при постоянном давлении $c_p = 0,238 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ и ее отношение к теплоемкости при постоянном объеме $\gamma = c_p/c_V = 1,41$. Предполагается, что воздух является идеальным газом, объем которого при этих условиях равен $22,4 \text{ л/моль}$.

РЕШЕНИЕ

Газовую постоянную R , выраженную в $\text{дж/моль} \cdot \text{град}$, можно получить из уравнения состояния идеального газа $pV = RT$. Эту постоянную можно также выразить в $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$, воспользовавшись соотношением Майера $C_p - C_V = R$ (пример 3). Если обозначить последнюю величину через R' , то $J = R/R'$. Нормальное состояние является равновесным состоянием с температурой $T = 0^\circ \text{C} = 273^\circ \text{K}$ и давлением $p = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2$. Объем 1 моль при нормальных условиях $V = 22,4 \cdot 10^3 \text{ см}^3$. Отсюда следует

$$R = \frac{pV}{T} = \frac{1,013 \cdot 10^6 \cdot 22,4 \cdot 10^3}{273} = 8,32 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль} \cdot \text{град} = 8,32 \text{ дж/моль} \cdot \text{град}.$$

Удельную теплоемкость при постоянном объеме можно представить как молярную теплоемкость при постоянном объеме, деленную на массу моля воздуха (средний молекулярный вес), которая равна

$$m = \rho V = 0,00129 \cdot 22,4 \cdot 10^3 = 28,9 \text{ г/моль};$$

отсюда следует

$$C_p = mc_p = 28,9 \cdot 0,238 = 6,88 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Теплоемкость на 1 моль при постоянном объеме $C_V = mc_V = mc_p/\gamma = C_p/\gamma = 6,88/1,41 = 4,88 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Следовательно-

но, мы имеем

$$R' = C_p - C_V = 2,00 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

откуда

$$J = \frac{R}{R'} = \frac{8,32}{2,00} = 4,16 \text{ дж/кал}.$$

5. а) Вычислить количество тепла, необходимое для нагревания воздуха от 0 до 20° С при постоянном объеме, если первоначально он находился при атмосферном давлении и занимал объем 27 м³.

б) Какое количество тепла потребуется для нагревания воздуха от 0 до 20° С при постоянном давлении, если начальный объем был равен 27 м³?

в) Пусть воздух находится в термически изолированной комнате объемом 27 м³. В комнате имеется небольшое отверстие, через которое воздух может просачиваться наружу, где давление равно 1 атм. Какое количество тепла необходимо подвести в комнату, чтобы температура медленно увеличивалась от 0 до 20° С? Физические характеристики воздуха следует взять из условия примера 4. Теплоемкость воздуха можно считать постоянной.

РЕШЕНИЕ

а) Рассмотрим нагревание при постоянном объеме. Массу M воздуха в объеме 27 м³ при температуре 0° С и давлении 1 атм легко вычислить, зная его плотность при этих условиях $\rho = 0,00129 \text{ г/см}^3$,

$$M = 0,00129 \cdot 27 \cdot 10^6 = 3,48 \cdot 10^4 \text{ г}.$$

Теплоемкость при постоянном объеме C_V можно вычислить, зная удельную теплоемкость

$$c_V = \frac{c_p}{\gamma} = \frac{0,238}{1,41} = 0,169 \text{ кал/г} \cdot \text{град},$$

$$C_V = M c_V = 10,169 \cdot 3,48 \cdot 10^4 = 5,88 \cdot 10^3 \text{ кал/град}.$$

Если теплоемкость постоянна, то количество тепла, необходимое для увеличения температуры от T_1 до T_2 , равно

$$\begin{aligned} Q_V &= \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = (T_2 - T_1) C_V = \\ &= 20 \cdot 5,88 \cdot 10^3 = 1,176 \cdot 10^5 \text{ кал}. \end{aligned}$$

б) В случае нагревания при постоянном давлении вместо C_V будем пользоваться теплоемкостью при постоянном давлении

$$C_p = M c_p = \gamma C_V = 1,41 \cdot 5,88 \cdot 10^3 = 8,29 \cdot 10^3 \text{ кал/град}.$$

Тогда требуемое количество тепла Q_p равно

$$Q_p = (T_2 - T_1) C_p = 20 \cdot 8,29 \cdot 10^3 = 1,658 \cdot 10^5 \text{ кал.}$$

в) Так как нагревание происходит медленно, можно считать, что давление в комнате сохраняется равным 1 атм. В этом случае нагревание воздуха происходит при постоянных давлении p и объеме V , а изменение массы воздуха $M(T)$ можно определить из уравнения состояния $pV = RTM/m$ (m — средний молекулярный вес воздуха), откуда $M(T) T = \text{const}$. Если при температуре T_1 масса воздуха в комнате равна M_1 , то $M(T) = M_1 T_1 / T$. Так как нагревание массы $M(T)$ воздуха происходит при постоянном давлении, его теплоемкость будет равна $M(T) c_p$, откуда следует, что количество тепла Q , требуемое для увеличения температуры воздуха до T_2 , равно

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} M(T) c_p dT = c_p M_1 T_1 \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = c_p M_1 T_1 \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Так как $T_1 = 0^\circ \text{C} = 273^\circ \text{K}$, $T_2 = 20^\circ \text{C} = 293^\circ \text{K}$ и $C_p = 8,29 \times 10^3 \text{ кал/град}$, то

$$Q = 8,29 \cdot 10^3 \cdot 273 \cdot \ln \frac{293}{273} = 2,26 \cdot 10^6 \cdot 0,0706 = 1,596 \cdot 10^5 \text{ кал.}$$

6. Доказать, что для квазистатического адиабатического процесса, совершаемого идеальным газом, справедливо соотношение $pV^\gamma = \text{const}$ (уравнение Пуассона), и определить работу, совершаемую газом при квазистатическом адиабатическом переходе из состояния (p_1, V_1, T_1) в состояние (p_2, V_2, T_2) . Удельную теплоемкость можно считать постоянной.

РЕШЕНИЕ

Для идеального газа при квазистатическом процессе первый закон термодинамики имеет вид $d'Q = C_V dT + p dV$ [см. пример 3, соотношение (1)]. Условие адиабатичности $d'Q = 0$ можно записать в виде

$$C_V dT + nRT \frac{dV}{V} = 0, \quad (1)$$

где мы использовали уравнение состояния. Применяя соотношение Майера (пример 3) $C_p = C_V + nR$ (для n молей) и интегрируя соотношение (1), получаем уравнение $C_V \ln T + (C_p - C_V) \ln V = \text{const}$, которое в силу соотношения $C_p/C_V = \gamma$ переходит в

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (2a)$$

Если воспользоваться уравнением состояния, то найдем

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (26)$$

[Мы можем также от уравнения состояния $pV = nRT$ перейти к соотношению $dp/p + dV/V = dT/T$; исключая из него dT/T с помощью (1), получаем $dp/p + \gamma dV/V = 0$, откуда следует (26).]

При адиабатическом изменении объема от V_1 до V_2 работа W , совершаемая газом, определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} W = -A &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} p_1 V_1^\gamma \frac{dV}{V^\gamma} = (\text{так как } pV^\gamma = p_1 V_1^\gamma) \\ &= \frac{p_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} (V_1^{1-\gamma} - V_2^{1-\gamma}) = \frac{1}{\gamma - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2) = \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{nR}{\gamma - 1} (T_1 - T_2) = C_V (T_1 - T_2) \quad [\text{так как } C_V (\gamma - 1) = \\ &= C_p - C_V = nR]. \end{aligned} \quad (4)$$

В случае адиабатического расширения ($V_2 > V_1$) $T_1 > T_2$. Газ совершает работу за счет уменьшения внутренней энергии, поэтому очевидно, что температура убывает (см. гл. 3, пример 5).

7. Показать, что между адиабатической $\kappa_{\text{ад}} = -(1/v)(\partial v / \partial p)_{\text{ад}}$ и изотермической сжимаемостью $\kappa_T = -(1/v)(\partial v / \partial p)_T$ существует соотношение

$$\kappa_{\text{ад}} = \frac{c_v}{c_p} \kappa_T,$$

где c_v и c_p — удельные теплоемкости соответственно при постоянном объеме и постоянном давлении.

РЕШЕНИЕ

Когда мы говорим об адиабатической или изотермической сжимаемости, мы, конечно, подразумеваем сжимаемость при квазистатическом адиабатическом или квазистатическом изотермическом сжатии. Если рассматривать внутреннюю энергию u как функцию от p и v (мы имеем дело с единичной массой вещества), то условие адиабатичности $du + pdv = 0$ записывается в виде

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_v dp + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_p + p \right] dv = 0.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\text{ад}} = - \frac{p + (\partial u / \partial v)_p}{(\partial u / \partial p)_v}. \quad (1)$$

Если считать, что $u = u[T(p, v), v]$, то

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v, \quad (2)$$

а если считать, что $u = u[T(p, v), p]$, то

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p,$$

откуда следует

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p + p = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p, \quad (3)$$

где мы использовали соотношение $c_p = (\partial u / \partial T)_p + p(\partial v / \partial T)_p$. Подставляя (2) и (3) в (1), получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\text{ад}} = -\frac{c_p (\partial T / \partial v)_p}{c_v (\partial T / \partial p)_v}. \quad (4)$$

Теперь с помощью соотношения $(\partial p / \partial v)_T = -(\partial T / \partial v)_p / (\partial T / \partial p)_v$, которое вытекает из равенства

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp,$$

находим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\text{ад}} = \frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T, \quad (5)$$

откуда непосредственно вытекает соотношение, которое требовалось доказать. (Другой способ доказательства см. в гл. 2, задача 14.)

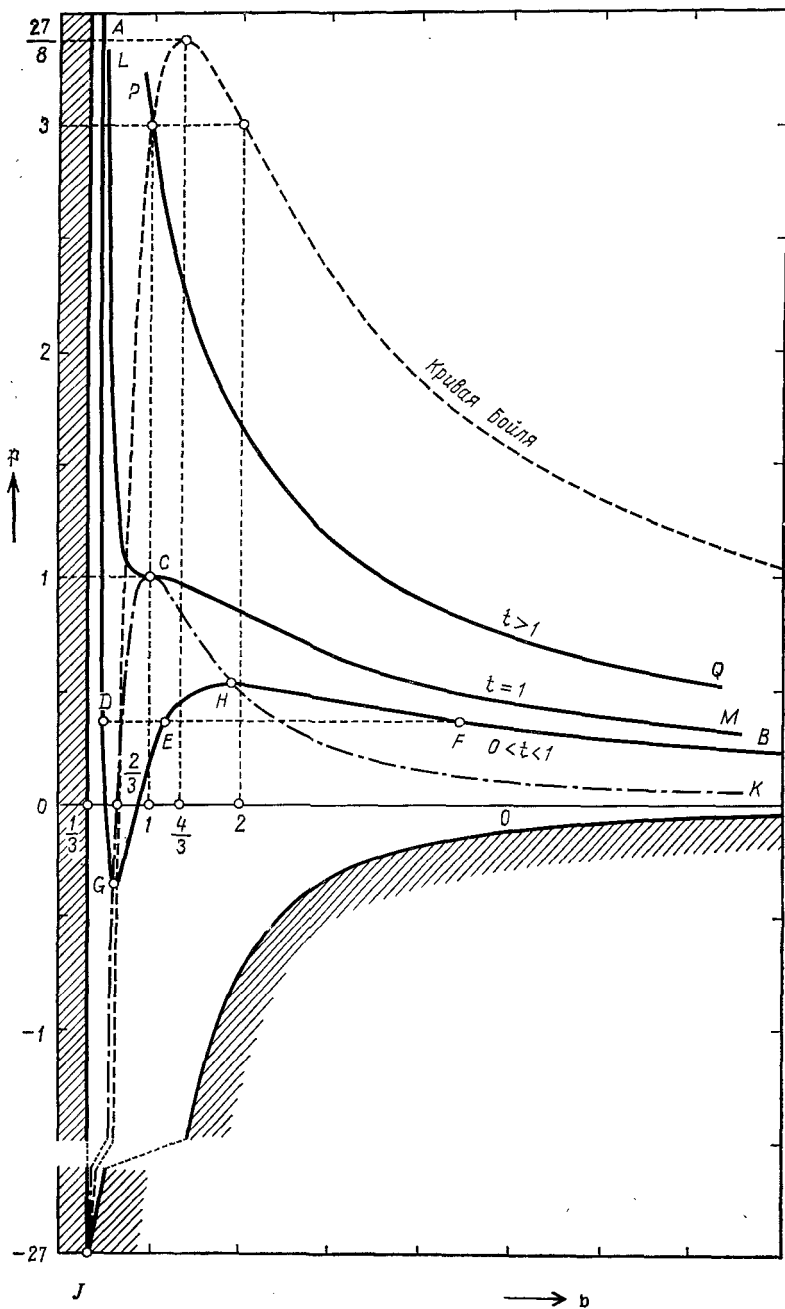
З а м е ч а н и е. Так как $c_p / c_v > 1$, из соотношения (5) следует, что $(\partial p / \partial v)_{\text{ад}} > (\partial p / \partial v)_T$ или, иначе говоря, в любой точке $p - v$ -плоскости наклон адиабаты больше наклона изотермы.

8. Определить давление p_c , объем V_c и температуру T_c в критическом состоянии газа, подчиняющегося уравнению состояния ван дер Ваальса

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - bn) = nRT,$$

где n — число молей, $a > 0$, $b > 0$. Записать уравнение состояния в приведенных величинах $\bar{p} = p/p_c$, $\bar{v} = V/V_c$ и $\bar{t} = T/T_c$. Используя такое приведенное уравнение состояния, изобразить на $\bar{p} - \bar{v}$ -плоскости изотермические линии, а также кривые $(\partial \bar{p} / \partial \bar{v})_{\bar{t}} = 0$ и $(\partial (\bar{p}\bar{v}) / \partial \bar{p})_{\bar{t}} = 0$ (последняя кривая носит название кривой Бойля).

З а м е ч а н и е. Если на $p - V$ -плоскости изобразить кривые, соответствующие уравнению ван дер Ваальса при различных T , то при достаточно низких температурах кривые будут иметь мак-



Ф и г. 7.

симум и минимум, а при высоких температурах становятся монотонными, как это видно на фиг. 7. Критическое состояние (критическая точка) соответствует точке на кривой $T = T_c$, в которой $(\partial p / \partial v)_T = 0$.

РЕШЕНИЕ

Запишем уравнение состояния в форме

$$p = \frac{nRT}{V - bn} - \frac{an^2}{V^2}. \quad (1)$$

Тогда условия $(\partial p / \partial V)_T = 0$ и $(\partial^2 p / \partial V^2)_T = 0$ принимают вид

$$\frac{RT}{(V - bn)^2} = \frac{2an}{V^3} \quad (2)$$

и

$$\frac{RT}{(V - bn)^3} = \frac{3an}{V^4}. \quad (3)$$

Отсюда следует, что $V - bn = 2V/3$, или $V = 3bn$ и $RT = 8a/27b$. Подстановка этих значений в (1) дает $p = a/27b^2$. Это и есть значения p , V и T в критической точке, т. е.

$$p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad V_c = 3nb, \quad T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}. \quad (4)$$

Подставим теперь в (1) $p = p_c p$, $V = V_c b$ и $T = T_c t$ и разделим обе части на p_c . Тогда

$$p = \frac{nRT_c t}{p_c V_c b - p_c b n} - \frac{an^2}{p_c V_c^2 b^2}.$$

Подставляя сюда значения p_c , V_c и T_c из (4), получаем

$$p = \frac{8t}{3b - 1} - \frac{3}{b^2},$$

или

$$\left(p + \frac{3}{b^2}\right)(3b - 1) = 8t. \quad (5)$$

В такой форме уравнение состояния не зависит явным образом от констант a и b , характеризующих конкретное вещество. Поэтому можно считать, что газы (подчиняющиеся уравнению ван дер Ваальса) находятся в одном и том же состоянии, если они характеризуются одинаковыми значениями p , b и t (которые для каждого газа выражены через соответствующие значения p_c , V_c и T_c). В этом утверждении заключается закон соответственных состояний.

Отметим следующие особенности кривых $t = \text{const}$ на $p - b$ -плоскости. Во-первых, можно не рассматривать области с отрица-

тельным давлением, где $b < 1/3$ и $p < -3/b^2$. При $b \gg 1/3$ и $b \gg 9/8t$ уравнение (5) переходит в $pb \approx 8/3t$, т. е. при больших b газ ведет себя как идеальный. Когда значение b оказывается близким к $1/3$, давление p становится бесконечным. Каждому значению b соответствует только одно значение p , но заданному значению p может соответствовать одно или три действительных значения b . В случае когда имеется три значения b , будем обозначать их как $b_D \leq b_E \leq b_F$. Рассмотрим производную

$$\left(\frac{\partial p}{\partial b}\right)_t = -\frac{24t}{(3b-1)^2} + \frac{6}{b^3}, \quad (5')$$

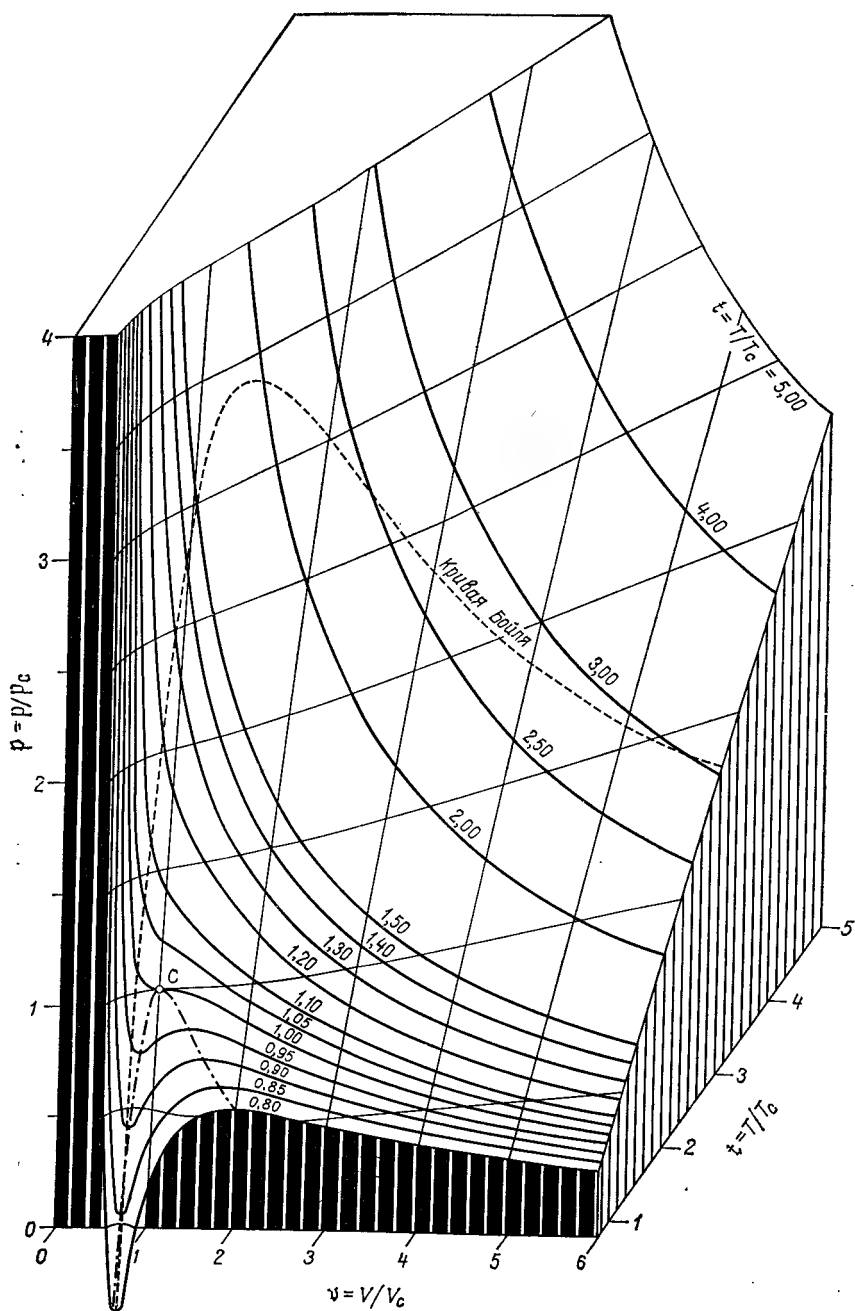
полученную дифференцированием уравнения (5). Первый член в правой части соотношения (5') больше второго при $b \approx 1/3$ и $b \rightarrow \infty$, поэтому в этой области $(\partial p/\partial b)_t < 0$. Следовательно, $(\partial p/\partial b)_t < 0$ при $b = b_D$, $b = b_F$ и $(\partial p/\partial b)_t > 0$ при $b = b_E$. Так как правая часть соотношения (5') представляет собой разность двух монотонных функций, изотерма имеет минимум между b_D и b_E и максимум между b_E и b_F . Обозначим через b_G и b_H абсциссы этих экстремумов, которые определяются равенством $(\partial p/\partial b)_t = 0$, т. е.

$$4t = \frac{(3b-1)^2}{b^3}. \quad (6)$$

Соответствующие значения p_G и p_H можно получить, подставив в (5) значения b_G и b_H . При изменении t точки максимума (b_H , p_H) и минимума (b_G , p_G) описывают кривые на p - b -плоскости. Уравнения этих кривых можно получить, исключая параметр t из (5) и (6), что дает

$$p = \frac{3b-2}{b^3}. \quad (7)$$

Эта кривая проходит через точки $p = -27$ при $b = 1/3$, $p = 0$ при $b = 2/3$ и $p \rightarrow 3/b^2$ при $b \rightarrow \infty$. Она имеет максимум в точке $b = 1$, $p = 1$ (критическая точка) и точку перегиба¹ при $b = 4/3$, $p = 27/32$. На фиг. 7 ей соответствует кривая *JGCHK*. Совместные решения уравнений (5) и (7) определяют точки минимума *G* и максимума *H* кривой (5). Изотермическая кривая, описываемая уравнением (5) при $t = 1$, проходит через точку максимума *C* ($p = 1$, $b = 1$) кривой, описываемой уравнением (7). На этой изотермической кривой точки экстремумов *G* и *H* сливаются в точке перегиба *C*, которая является критической точкой. Если теперь рассмотреть уравнение (5) при фиксированном b , то p будет монотонно возрастающей функцией от t , причем при $t > 1$ уравнения (5) и (7) не имеют общих решений. При $0 < t < 1$ изотер-



Ф и г. 8.

мические кривые имеют максимумы и минимумы. Отсюда следует, что они имеют форму $ADGEHFB$ при $0 < t < 1$ или LCM при $t = 1$, или PQ при $t > 1$, как показано на фиг. 7.

Наконец, определим кривую Бойля. Из уравнения (5) находим

$$\left(\frac{\partial (pb)}{\partial b} \right)_t = \frac{3}{b^2} - \frac{8t}{(3b-1)^2}.$$

Отсюда для $(\partial (pb)/\partial b)_t = 0$ имеем

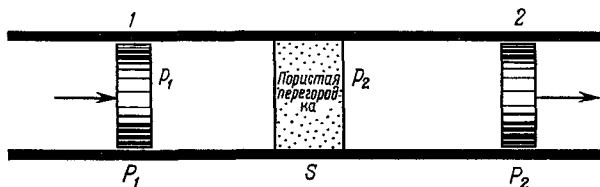
$$8t = \frac{3(3b-1)^2}{b^2}.$$

Подставляя это равенство в (5) и исключая t , получаем

$$p = \frac{3(3b-2)}{b^2}. \quad (8)$$

Эта кривая проходит через точки $(b = 1/3, p = -27)$, $(b = 2/3, p = 0)$ и $(b = 1, p = 3)$. Она имеет максимум в точке $(b = 4/3, p = 27/8)$, а при $b \rightarrow \infty, p \rightarrow 9/b$. Точка перегиба имеет координаты $b = 2, p = 3$. На фиг. 8 изображена пространственная поверхность, соответствующая уравнению ван дер Ваальса.

З а м е ч а н и е. На изотермической кривой при $0 < t < 1$ имеются участки, где $p < 0$. Эти участки могут быть метастабильными $[(\partial p/\partial b)_t < 0]$ или неустойчивыми $[(\partial p/\partial b)_t > 0]$. Равновесие газовой ($p > 0$) и жидкой фаз определяется правилом Максвелла (см. гл. 4), поэтому в устойчивом термически равновесном состоянии давление p должно быть положительным.



Ф и г. 9.

9. В эксперименте Джоуля — Томсона газ, имеющий давление p_1 , медленно продавливается сквозь пористую (ватную) перегородку в область, где давление равно p_2 (перегородка не позволяет газу приобрести кинетическую энергию), как это изображено на фиг. 9. Показать, что в этом процессе перехода газа из объема V_1 в V_2 энтальпия $H = U + pV$ сохраняется, а изменение температуры $T_1 - T_2$ определяется из условия постоянства энтальпии.

РЕШЕНИЕ

В начальный момент поршень P_2 прижат к перегородке S и газ находится между перегородкой и поршнем P_1 в пространстве объемом V_1 , где он имеет давление p_1 и температуру T_1 . Затем поршень P_1 начинает медленно двигаться к перегородке так, чтобы давление p_1 сохранилось постоянным. Одновременно с этим поршень P_2 медленно отодвигается. Это движение продолжается до тех пор, пока поршень P_1 не придвинется вплотную к перегородке S . Между P_2 и S к этому моменту образуется область объемом V_2 , заполненная газом под давлением p_2 . Полная работа, совершенная двумя поршнями, имеет вид

$$A = - \int_{V_1}^0 p_1 dV - \int_0^{V_2} p_2 dV = p_1 V_1 - p_2 V_2.$$

Из первого закона вытекает

$$\begin{aligned} U(p_2, V_2) - U(p_1, V_1) &= p_1 V_1 - p_2 V_2, \\ U_1 + p_1 V_1 &= U_2 + p_2 V_2, \quad \text{или} \quad H(p_1, V_1) = H(p_2, V_2). \end{aligned} \quad (1)$$

Следовательно, если энтальпию газа H считать функцией от p и T при фиксированной массе газа, то соотношение (1) можно записать в виде

$$H(p_1, T_1) = H(p_2, T_2). \quad (2)$$

Из него определяется температура T_2 при заданных p_1 , T_1 и p_2 .

ЗАДАЧИ

[A]

1. Показать, что если уравнение состояния имеет вид $p = p(T, V)$, то справедливо соотношение

$$p\alpha_p = k\alpha_V,$$

где $\alpha_p = (\partial p / \partial T)_V / p$ — тепловой коэффициент давления при постоянном объеме, $\alpha_V = (\partial V / \partial T)_p / V$ — коэффициент теплового расширения при постоянном давлении, $k = -V (\partial p / \partial V)_T$ — изотермический объемный модуль упругости.

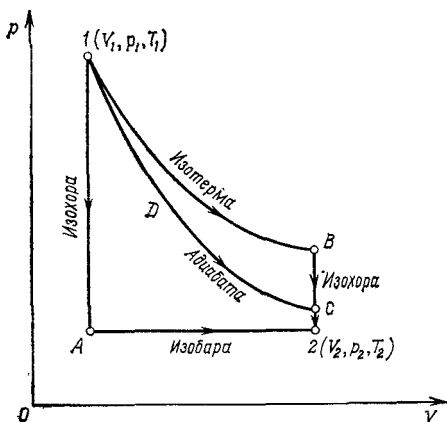
2. Доказать соотношение

$$dp = k \left(-\frac{dV}{V} + \alpha_V dT \right),$$

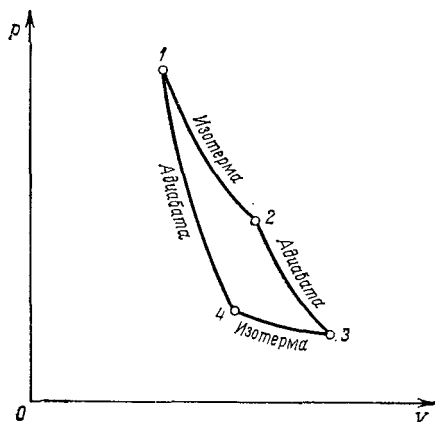
связывающее малые изменения dp , dV и dT давления p , объема V и температуры T при квазистатическом процессе.

3. При нормальных температуре и давлении для кислорода $c_p = 0,2203 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$, $c_v = 0,1578 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$. Считая кислород идеальным газом, вычислить механический эквивалент тепла.

4. При постоянной температуре 20°С идеальный газ квазистатически расширяется из состояния с давлением в 20 атм ; конечное давление равно 1 атм . Какую работу совершает 1 моль газа (в джоулях)? Какое количество тепла (в калориях) необходимо передать газу?



Ф и г. 10.



Ф и г. 11.

5. Найти адиабатическую сжимаемость $\kappa_{\text{ад}}$ идеального газа при квазистатическом адиабатическом сжатии. Скорость звука определяется соотношением $c = \sqrt{dp/d\rho}$ (ρ — плотность). Считая, что дифференцирование производится при адиабатическом изменении, вычислить скорость звука в воздухе при 1 атм и 0°С и найти ее зависимость от температуры.

6. Идеальный газ квазистатически и адиабатически переходит из состояния (p_1, V_1, T_1) в состояние (p_2, V_2, T_2) . Показать, что если в конечном состоянии сообщить газу (при постоянном объеме) количество тепла, эквивалентное работе, совершенной газом при этом переходе, то температура его снова станет равной исходной.

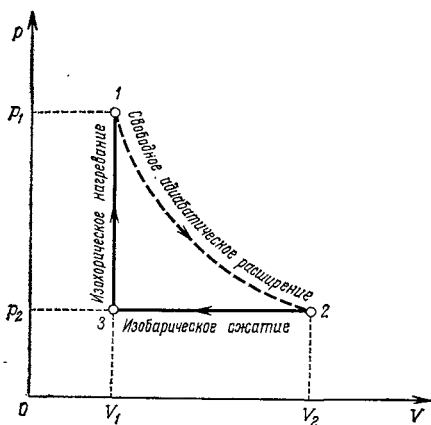
7. Переход идеального газа из начального состояния (p_1, V_1, T_1) в конечное состояние (p_2, V_2, T_2) совершается с помощью трех квазистатических процессов, изображенных на диаграмме фиг. 10: а) 1A2, б) 1B2 и в) 1DC2. Чем определяется возрастание внутренней энергии при переходе $1 \rightarrow 2$? Определить также для каждого процесса работу, совершаемую системой, и передаваемое тепло. Удельную теплоемкость считать постоянной.

8. Принимая, что воздух, поднимаясь в атмосфере, расширяется как идеальный газ, определить изменение его температуры с высотой. Насколько уменьшается температура на высоте 1 км?

9. Идеальный газ совершает квазистатический циклический процесс (цикл Карно), изображенный на фиг. 11. Переход из 1 в 2 представляет собой изотермическое расширение, при котором газ находится в контакте с тепловым резервуаром с температурой T_1 , переход из 2 в 3 — адиабатическое расширение, переход из 3 в 4 — изотермическое сжатие, при котором имеет место контакт с тепловым резервуаром с температурой T_2 , и, наконец, переход из 4 в 1 является адиабатическим сжатием. Доказать соотношение

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

(уравнение Клаузиуса), где Q_1 — тепло, полученное от теплового резервуара с температурой T_1 , а Q_2 — тепло от резервуара с температурой T_2 . Удельную теплоемкость считать постоянной.



Ф и г. 12.

10. Для процесса, при котором параметр x сохраняется постоянным, доказать, что $p v^f = \text{const}$, где $f = (c_x - c_p)/(c_x - c_v)$, p — давление, v — удельный объем, c_x , c_p и c_v — удельные теплоемкости соответственно при постоянном значении x , постоянном давлении и постоянном объеме.

11. Один моль идеального газа с начальными давлением p_1 и объемом V_1 свободно (и адиабатически) расширяется до объема V_2 . Затем он квазистатически сжимается до объема V_1 при постоянном давлении p_2 . Наконец, газ квазистатически нагревается при постоянном объеме V_1 до тех пор, пока его давление не станет равным p_1 . Такой цикл, изображенный на фиг. 12, называется циклом Майера. Доказать с помощью этого цикла соотношение Майера (см. пример 3). Молярную теплоемкость считать постоянной.

12. Рассматривается газ, подчиняющийся уравнению состояния Дитеричи:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} e^{-na/RTV},$$

где p — давление, V — объем, T — абсолютная температура, n — число молей, R — газовая постоянная, a и b — константы, характеризующие вещество. Показать, что в критической точке давление, объем и температура имеют вид

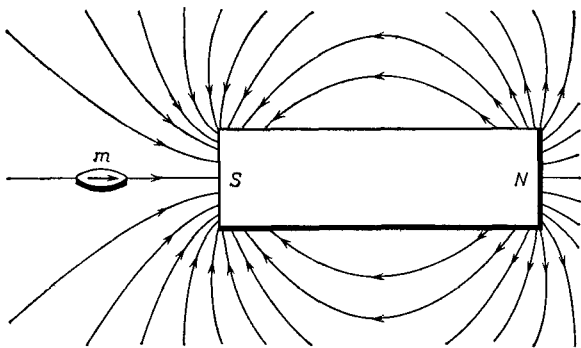
$$p_c = \frac{a}{4e^2 b^2}, \quad V_c = 2nb, \quad T_c = \frac{a}{4Rb},$$

и записать уравнение состояния в универсальной форме закона соответственных состояний.

13. Вычислить удельную теплоемкость воздуха при постоянном объеме, считая его смесью кислорода O_2 и азота N_2 с отношением масс компонентов 23 : 77. Удельная теплоемкость газообразного кислорода при постоянном объеме равна 0,158 кал/г·град, а газообразного азота 0,176 кал/г·град.

[Б]

14. Первоначально ненамагниченная небольшая железная иглонка медленно вносится из бесконечности в магнитное поле



Ф и г. 13.

постоянного магнита прямоугольной формы. При этом ориентация иглонки все время сохраняется параллельной оси магнита, как показано на фиг. 13. Пусть наличие иглонки не меняет силы магнита и объем иглонки остается постоянным. Доказать в этих предположениях, что работа, совершаемая при намагничивании иглонки до значения ее магнитного момента m_1 , определяется соотношением

$$A = \int_0^{m_1} H \, dm,$$

где m — магнитный момент иголки в той точке, где магнитное поле равно H .

15. Рассмотреть вертикальный столб воздуха бесконечной высоты и постоянного сечения. Вычислить его теплоемкость, считая воздух идеальным газом, находящимся в постоянном гравитационном поле.

16. Пусть имеется замкнутая система, для описания термодинамически равновесного состояния которой в качестве независимых переменных можно взять любую пару из трех величин: давления p , объема V и температуры T . Доказать, что:

а) теплоемкость при постоянном объеме $C_V = (\partial U / \partial T)_V$, а при постоянном давлении $C_p = (\partial H / \partial T)_p$;

$$\text{б) } C_p - C_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left[p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T \right];$$

$$\text{в) } \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T;$$

$$\text{г) } (C_p - C_V) \frac{\partial^2 T}{\partial p \partial V} + \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = 1,$$

где U — внутренняя энергия, $H = U + pV$ — энтальпия.

З а м е ч а н и е. Так как в левой части соотношения «г» стоят измеряемые величины, это соотношение можно использовать для экспериментальной проверки первого закона термодинамики.

17. Доказать, что внутреннюю энергию u и энтальпию h единицы массы идеального газа с постоянной удельной теплоемкостью можно записать в форме

$$u = \frac{c^2}{\gamma(\gamma-1)} + \text{const}, \quad h = \frac{c^2}{\gamma-1} + \text{const},$$

где $c = \sqrt{(\partial p / \partial \rho)_{\text{ад}}}$ — скорость звука (p — давление, ρ — плотность, производная вычисляется для адиабатического процесса), γ — отношение удельной теплоемкости при постоянном давлении к удельной теплоемкости при постоянном объеме.

18. Доказать, что для однородного магнитного вещества теплоемкость при постоянном магнитном поле H можно записать в виде

$$C_H = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_H - H \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_H,$$

где U — внутренняя энергия, I — магнитный момент, T — абсолютная температура магнитного вещества. Изменением объема при намагничивании можно пренебречь.

19. Доказать следующее соотношение между изотермической и адиабатической магнитной восприимчивостью однородного

вещества:

$$\chi_{ад} = \frac{C_M}{C_H} \chi_t,$$

где C_M — теплоемкость при постоянной намагниченности, C_H — теплоемкость при постоянном магнитном поле. Изменением объема при намагничивании можно пренебречь.

20. Рассмотреть цикл Карно, в котором в качестве рабочего вещества используется тепловое излучение. Плотность внутренней энергии излучения u определяется законом Стефана — Больцмана $u = \sigma T^4$, где T — абсолютная температура (постоянная $\sigma > 0$), а давление излучения p определяется уравнением состояния $p = u/3$.

ОТСТУПЛЕНИЕ 3

Никола Леонард Сади Карно. Первая половина девятнадцатого столетия была периодом, когда паровая машина, усовершенствованная Джемсом Уаттом (1765), добавившим к ней конденсор (низкотемпературный тепловой резервуар), совершала одно за другим замечательные преобразования в промышленности и транспорте. Многие выдающиеся физики, подобно Лапласу и Пуассону, занимались изучением Движущей Силы Огня. Сади Карно (1796—1832) — сын Лазаря Карно, которого называли «организатором победы» Французской революции, — родился и умер в Париже. По-видимому, он был знаком с калорической теорией тепла, согласно которой тепло представляет собой некую субстанцию, способную перетекать из одного тела в другое (теплопроводность) и образовывать химическое соединение с атомами вещества (скрытая теплота). Карно написал небольшую, но очень важную книгу «Размышления о движущей силе огня» [5], которая была издана его братом вместе с некоторыми другими посмертными записками ученого.

Основная идея Карно состояла в том, что тепловая машина производит работу не за счет поглощения тепла, а благодаря передаче тепла от горячего тела к холодному, поэтому невозможно использовать тепло, не имея холодного тела, подобно тому как вода должна падать из высокого резервуара в низкий. В своей книге Карно предполагает справедливым закон сохранения тепла и считает, что количество тепла есть функция состояния. Правда, позже он отказался от этого предположения и пришел к закону эквивалентности тепла и работы, в частности, предложил различные способы оценки механического эквивалента тепла. Карно ввел цикл, известный теперь под его именем, и установил принцип Карно.

Книга Карно оставалась незамеченной до 1834 г., когда Клапейрон представил теорию Карно в аналитической и графической форме с помощью индикаторных диаграмм, введенных Уаттом. Основываясь на трудах Майера (1841) и Джоуля (1843—1849), Клаузиус (1850) изменил формулировку закона сохранения тепла, из которой исходил Карно. Согласно формулировке Клаузиуса, для совершения работы недостаточно только перераспределения тепла; необходимо также израсходовать некоторое количество тепла, пропорциональное работе, и наоборот. Это положение Клаузиус назвал первым законом термодинамики. Гельмгольц (1847) и Клаузиус обобщили

этот закон и пришли к принципу сохранения энергии. В. Томсон (лорд Кельвин), который, основываясь на работе Карно, предложил (в 1848) шкалу температуры (шкала Кельвина), также пришел к закону эквивалентности тепла и работы. Второй закон термодинамики был сформулирован Томсоном (1851) и Клаузиусом (1867).

Обзор истории раннего периода развития термодинамики можно найти в статье Мендозы [6], см. также книгу Маха [7].

[B]

21. Пренебрегая внутренним трением (вязкостью) и теплопроводностью, доказать, что сумма плотностей энтальпии и кинетической энергии стационарного потока жидкости (или газа) сохраняется постоянной. Предполагается, что внешние силы типа гравитационного поля отсутствуют.

22. Найти конечную температуру и верхний предел скорости стационарного потока перегретого пара, вытекающего через сопло в атмосферу из камеры, где он имел температуру 300°C и находился при давлении 5 атм ; давление наружного воздуха равно 1 атм . Перегретый пар можно считать идеальным газом, у которого удельная теплоемкость при постоянном давлении $c_p = 0,49 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ и отношение теплоемкостей $\gamma = 1,33$. Теплопроводностью и влиянием поля тяжести можно пренебречь.

23. Рассмотреть совокупность систем $A, B, C, \dots$, термически равновесное состояние каждой из которых определяется давлением p и удельным объемом v . Доказать, что в соответствии с нулевым законом термодинамики для каждой системы существует характеристическая функция $\theta_A = f_A(p, v), \dots$, причем условием теплового равновесия между системами (например, A и B) является равенство этих функций (например, $\theta_A = \theta_B$) (теорема существования температуры). При этом следует воспользоваться эмпирически установленным фактом существования функционального соотношения между независимыми параметрами двух систем, находящихся в равновесии.

24. Обобщить задачу о намагничивании, рассмотренную в примере 1, на случай, когда магнитное поле H , намагниченность M и плотность магнитного потока B неоднородны. (Воспользоваться уравнениями Максвелла.)

РЕШЕНИЯ

1. Из уравнения состояния получается следующее соотношение между дифференциалами dp давления p , dT температуры T и dV объема V :

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV.$$

Согласно определению, имеем

$$dp = p\alpha_p dT - k \frac{dV}{V}.$$

Отношение дифференциалов dV и dT при $p = \text{const}$ (т. е. $dp = 0$) равно

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{Vp\alpha_p}{k};$$

следовательно, $k\alpha_V = p\alpha_p$.

2. Из предыдущего решения находим

$$dp = k\alpha_V dT - \frac{k dV}{V} = k \left(\alpha_V dT - \frac{dV}{V} \right).$$

3. Как и в примере 4, ответ можно получить, сравнивая значения газовой постоянной, вычисленные с помощью уравнения состояния и соотношения Майера. Молекулярный вес кислорода равен 32, откуда $m = 32$ г/моль. При стандартных условиях объем 1 моль газа равен $22,4 \cdot 10^3$ см³, поэтому объем 1 г кислорода при стандартных условиях равен

$$V = \frac{22,4 \cdot 10^3}{32} = 700 \text{ см}^3.$$

Так как $1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2$, то при $p = 1 \text{ атм}$ и $T = 273^\circ \text{ К}$

$$\frac{R}{m} = \frac{pV}{T} = \frac{1,013 \cdot 10^6 \cdot 700}{273} = 2,60 \cdot 10^6 \text{ эрг/г} \cdot \text{град} = 0,260 \text{ Дж/г} \cdot \text{град}.$$

С другой стороны, из соотношения Майера имеем

$$\frac{R}{m} = c_p - c_V = 0,2203 - 0,1578 = 0,0625 \text{ кал/г} \cdot \text{град}.$$

Следовательно, механический эквивалент тепла равен

$$J = \frac{0,260}{0,0625} = 4,16 \text{ Дж/кал}.$$

4. Если объем 1 моль идеального газа равен V , то совершаемая им работа в соответствии с (1.7а) равна $-d'A = p dV$. Так как процесс квазистатический, то давление p определяется уравнением состояния $pV = RT$. Следовательно, работа, совершаемая газом при абсолютной температуре T при изменении объема от V_1 до V_2 , имеет вид

$$-A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2},$$

где мы использовали соотношения $p_1 V_1 = RT$ и $p_2 V_2 = RT$. При $T = 20^\circ \text{ С} = 293^\circ \text{ К}$ имеем $RT = 8,31 \cdot 293 = 2,43 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$.

Для $p_1 = 20$ атм, $p_2 = 1$ атм $\ln(p_1/p_2) = \ln 20 = 2,30 \cdot 1,301 = 2,99$. Следовательно, работа, совершаемая газом, равна $RT \ln(p_1/p_2) = 2,43 \cdot 10^3 \cdot 2,99 = 7,26 \cdot 10^3$ дж/моль.

Поглощаемое при этом количество тепла получается из первого закона термодинамики (1.2): $U_2 - U_1 = Q + A$. В термически равновесном состоянии внутренняя энергия U одного моля газ зависит только от T и поэтому не меняется при изотермическом процессе: $U_2 - U_1 = 0$. Отсюда следует, что количество тепла, поглощенное газом, равно $Q = -A = 7,26 \cdot 10^3$ дж/моль. Разделив эту величину на механический эквивалент тепла J , получаем ее значение в калориях $Q = 7,26 \cdot 10^3 / 4,18 = 1,937$ ккал/моль.

5. Из уравнения Пуассона (см. пример 6) $pV^\gamma = \text{const}$ имеем $(dp/p) + \gamma (dV/V) = 0$. Следовательно,

$$\kappa_{\text{ад}} = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\text{ад}} = \gamma p. \quad (1)$$

Если сжатие и расширение в звуковой волне можно рассматривать как квазистатический адиабатический процесс (это справедливо для звука с достаточно низкой частотой), то

$$\left(\frac{dp}{d\rho} \right)_{\text{ад}} = -\frac{V}{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\text{ад}} = \frac{\kappa_{\text{ад}}}{\rho} = \frac{\gamma p}{\rho}, \quad (2)$$

так как $dp/\rho = -dV/V$. Если молекулярный вес газа равен M и в объеме V содержится n молей газа, то $\rho = nM/V$. Поэтому уравнение состояния можно записать в виде

$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{M}. \quad (3)$$

Подставляя его в (2), получаем

$$c = \left(\frac{\gamma RT}{M} \right)^{1/2}.$$

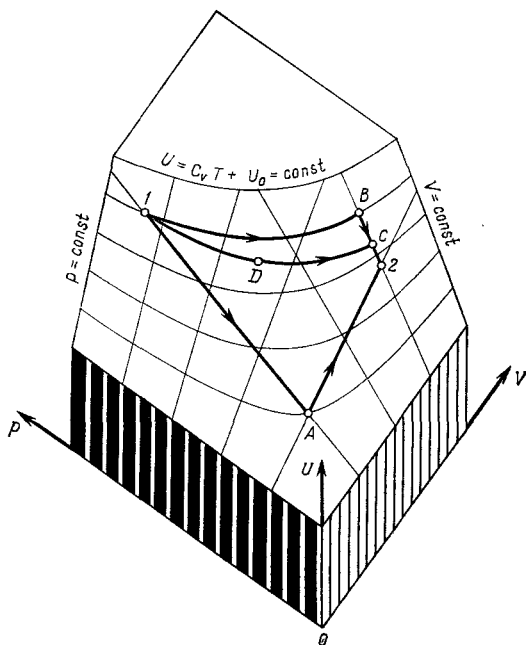
При $\gamma = 1,41$, среднем молекулярном весе 28,9, $T = 273^\circ \text{K}$ и $R = 8,31 \cdot 10^7$ эрг/моль·град имеем

$$c = 3,32 \cdot 10^4 \text{ см/сек} = 332 \text{ м/сек}.$$

Изменение скорости с температурой $dc/dT = 1/2 c/T$ при $T = 273^\circ \text{K}$ равно $0,607$ м/сек·град.

6. Для адиабатического процесса $1 \rightarrow 2$ имеем $U_2 - U_1 = A = -W$ (W — работа, совершаемая газом). Для процесса $2 \rightarrow 3$, при котором газ поглощает количество тепла Q , нагреваясь при постоянном объеме и, следовательно, не совершая работы, получаем $U_3 = U_2 + Q$. Если $Q = W$, то $U_3 = U_2 + W = U_1$. А так как внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема, а зависит только от температуры, то отсюда следует, что $T_3 = T_1$.

7. Внутреннюю энергию U можно выразить в виде $U = C_V T + \text{const}$ ($C_V = \text{const} = nC_V^0$, где n — число молей, C_V^0 — молярная



Ф и г. 14.

теплоемкость), откуда следует, что $U_2 - U_1 = C_V (T_2 - T_1)$. Соответствующая поверхность приведена на фиг. 14.

$$\text{а) } A_{1 \rightarrow A} = 0, \text{ так что } A^{(a)} = A_{A \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} p_2 dV = - p_2 (V_2 - V_1), \quad (1)$$

$$Q_{1 \rightarrow A} = \int_{T_1}^{T_A} C_V dT = C_V (T_A - T_1), \quad Q_{A \rightarrow 2} = \int_{T_A}^{T_2} C_p dT = C_p (T_2 - T_A).$$

С другой стороны, так как T_A определяется уравнением $p_2 V_1 = nRT_A$, то с помощью соотношения Майера $C_p = C_V + nR$ (см. пример 3) находим

$$\begin{aligned} Q^{(a)} &= Q_{1 \rightarrow A} + Q_{A \rightarrow 2} = C_p T_2 - C_V T_1 - (C_p - C_V) T_A = \\ &= C_p T_2 - C_V T_1 - p_2 V_1 = C_V (T_2 - T_1) + p_2 (V_2 - V_1). \end{aligned} \quad (2)$$

б) В процессе $B \rightarrow 2$ работа не совершается, поэтому

$$A^{(6)} = A_{1 \rightarrow B} = - \int_{V_1}^{V_2} nRT_1 \frac{dV}{V} = nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_2}. \quad (3)$$

Теплота, поглощения в процессе $1 \rightarrow B$, определяется из соотношения $d'Q = p dV$ ($U = \text{const}$, так как $T = \text{const}$). Следовательно,

$$Q_{1 \rightarrow B} = \int_1^B p dV = -A_{1 \rightarrow B} = -nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_2},$$

или

$$Q_{B \rightarrow 2} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1),$$

откуда

$$Q^{(6)} = C_V (T_2 - T_1) + nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4)$$

в) В процессе $C \rightarrow 2$ работа тоже не совершается. Работу в адиабатическом процессе $1 \rightarrow C$ можно вычислить так же, как в примере б):

$$A^{(b)} = A_{1 \rightarrow C} = C_V (T_C - T_1) = -C_V T_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (5)$$

В процессе $1 \rightarrow C$ теплота не поглощается, поэтому

$$Q^{(b)} = Q_{C \rightarrow 2} = \int_{T_C}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_C) = C_V \left[T_2 - T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (6)$$

Во всех трех случаях сумма $A + Q$ равна $C_V (T_2 - T_1)$.

8. Прежде всего исследуем зависимость давления термически равновесной атмосферы от высоты z . Эта зависимость определяется из условия, состоящего в том, что при тепловом равновесии силы уравнивают друг друга. Рассмотрим цилиндрический объем воздуха, находящийся на высоте от z до $z + dz$ и имеющий сечение S . Силы давления, действующие на верхнюю и нижнюю плоскости, соответственно равны $-p(z + dz)S$ и $p(z)S$. Сила тяжести, действующая на этот объем воздуха, равна $-\rho(z)Sg dz$, где $\rho(z)$ — плотность воздуха, а g — ускорение свободного падения. Из условия равенства нулю полной силы, действующей на объем воздуха (фиг. 15),

$$-p(z + dz)S + p(z)S - \rho(z)Sg dz = 0,$$

находим $dp(z)/dz = -\rho(z)g$. Если m — средний молекулярный вес воздуха, то объем моля воздуха равен $m/\rho(z)$. Следовательно, уравнение состояния (1.11) можно представить в виде $p(z)m/\rho(z) = RT(z)$. Выражая $\rho(z)$ через $p(z)$, находим $dp(z)/dz = -m g p(z)/RT(z)$.

Условие адиабатического квазистатического расширения определяется соотношением (1) примера 6. Из уравнения состояния $pV = nRT$ имеем

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}.$$

Исключая dV/V , получаем

$$\frac{dT}{T} = \frac{(\gamma - 1) dp}{\gamma p},$$

или

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{\text{ад}} = \frac{(\gamma - 1) T}{\gamma p}.$$

Из этого условия можно определить зависимость температуры $T(z)$ от z , используя соотношение, выражающее изменение давления p с высотой z . Таким образом, находим

$$\frac{dT(z)}{dz} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{\text{ад}} \frac{dp(z)}{dz} = \frac{(\gamma - 1) T(z)}{\gamma p(z)} \cdot \frac{-mgp(z)}{RT(z)} = -\frac{(\gamma - 1) mg}{\gamma R}.$$

Значения констант для воздуха приведены в решении примера 4: $\gamma = 1,41$, $m = 29$ г/моль, $g = 980$ см/сек². Следовательно,

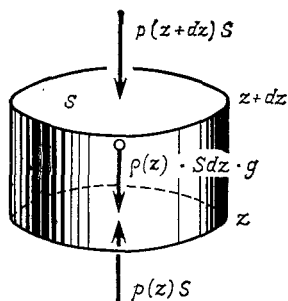
$$\frac{(\gamma - 1) mg}{\gamma R} = \frac{0,41 \cdot 29 \cdot 980}{1,41 \cdot 8,3 \cdot 10^7} = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ град/см} = 10,0 \text{ град/км},$$

т. е. при увеличении высоты на 1 км температура уменьшается на 10° С.

З а м е ч а н и е. В тропосфере (атмосфере) имеются восходящие и нисходящие потоки воздуха. Так как теплопроводность воздуха пренебрежимо мала, то можно считать, что при движении воздуха с ним происходят адиабатические процессы. Поэтому наличие таких потоков не должно влиять на полученный результат. Однако на самом деле уменьшение температур составляет 6° С на каждый километр высоты. Расхождение связано с различными явлениями, происходящими в атмосфере, типа конденсации водяного пара.

9. Так как в изотермическом процессе внутренняя энергия идеального газа не меняется, то поглощаемая в таком процессе энергия равна производимой работе $\int p dV$. Следовательно, в процессе 1 → 2 для n молей газа

$$Q_1 = \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1)$$



Ф и г. 15.

Аналогичным образом в процессе $3 \rightarrow 4$

$$Q_2 = \int_{V_3}^{V_4} nRT_2 \frac{dV}{V} = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}. \quad (2)$$

Для процесса, изображенного на фиг. 11, $Q_1 > 0$ и $Q_2 < 0$, так как $V_2 > V_1$ и $V_3 > V_4$. Для адиабатических участков $2 \rightarrow 3$ и $4 \rightarrow 1$ имеем

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} \quad (3)$$

(из уравнения Пуассона $pV^\gamma = \text{const}$ или $TV^{\gamma-1} = \text{const}$; см. пример 6). Из соотношения (3) следует, что $(V_2/V_1)^{\gamma-1} = (V_3/V_4)^{\gamma-1}$, или $V_2/V_1 = V_3/V_4$. Следовательно, из (1) и (2) получаем

$$\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}.$$

10. Согласно определению, количество тепла $d'Q$, поглощенное в процессе, равно $C_x dT$, поэтому

$$C_x dT \equiv d'Q = C_V dT + p dV = C_V dT + (C_p - C_V) \frac{T dV}{V},$$

где мы воспользовались соотношениями $p = nRT/V$ и $C_p - C_V = nR$. Отсюда следует равенство

$$(C_x - C_V) \frac{dT}{T} = (C_p - C_V) \frac{dV}{V},$$

исключив из которого dT/T с помощью соотношения

$$\frac{dT}{T} = \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V},$$

получим

$$(C_x - C_V) \frac{dp}{p} = (C_p - C_x) \frac{dV}{V}.$$

Введя обозначение $f = (C_x - C_p)/(C_x - C_V)$, получаем,

$$\ln p + f \ln V = \text{const},$$

или

$$pV^f = \text{const}.$$

11. Свободное расширение не является квазистатическим процессом. Следовательно, хотя начальное и конечное состояния 1 и 2 относятся к числу термически равновесных состояний, давление $p^{(e)}$ в выражении для работы $d'A = -p^{(e)}dV$ не определяется из уравнения состояния газа, а представляет собой внешнее давление. Последнее в случае свободного расширения равно нулю.

Следовательно, при свободном расширении газ не совершает работы, т. е. $A_{1 \rightarrow 2} = 0$. Так как тепло при этом также не поглощается, то $Q_{1 \rightarrow 2} = 0$ и внутренняя энергия U не меняется. Следовательно, и температура остается постоянной: $T_1 = T_2$, так как газ предполагается идеальным.

Если состояние 3 получается из состояния 2 в результате квазистатического сжатия при постоянном давлении, то работа, производимая над газом при переходе $2 \rightarrow 3$, имеет вид

$$A_{2 \rightarrow 3} = - \int_{V_2}^{V_1} p_2 dV = p_2 (V_2 - V_1).$$

При этом температура меняется от T_2 до T_3 и, следовательно, газ охлаждается. Количество тепла, полученное газом, равно

$$Q_{2 \rightarrow 3} = \int_{T_2}^{T_3} C_p dT = C_p (T_3 - T_2) < 0,$$

где C_p — молярная теплоемкость при постоянном давлении. В процессе $3 \rightarrow 1$, представляющем собой квазистатическое нагревание при постоянном объеме, работа не совершается, т. е. $A_{3 \rightarrow 1} = 0$. Если C_v — молярная теплоемкость при постоянном объеме, то поглощенное тепло можно записать в виде

$$Q_{3 \rightarrow 1} = \int_{T_3}^{T_1} C_v dT = C_v (T_1 - T_3).$$

Из первого закона термодинамики следует, что для замкнутого цикла сумма всего полученного тепла и произведенной работы должна быть равна нулю. Следовательно,

$$Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{3 \rightarrow 1} + A_{1 \rightarrow 2} + A_{2 \rightarrow 3} + A_{3 \rightarrow 1} = 0.$$

Подставляя сюда найденные выше выражения для каждого из слагаемых, находим

$$(C_p - C_v)(T_3 - T_1) + p_2 (V_2 - V_1) = 0. \quad (1)$$

Из уравнения состояния для 1 моль идеального газа $pV = RT$ имеем

$$p_2 V_2 = RT_1, \quad p_2 V_1 = RT_3$$

и

$$p_2 (V_2 - V_1) = R (T_1 - T_3).$$

Подставляя в (1) последнее из этих равенств, получаем требуемое соотношение

$$(C_p - C_v)(T_3 - T_1) + R (T_1 - T_3) = 0$$

или

$$C_p - C_v = R.$$

12. Критическим является такое состояние, в котором p , T и V одновременно удовлетворяют следующим соотношениям: $(\partial p / \partial V)_T = 0$, $(\partial^2 p / \partial V^2)_T = 0$ и уравнению состояния. Так как

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = p \left[-(V - nb)^{-1} + \frac{na}{RTV^2} \right],$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = p \left[-(V - nb)^{-1} + \frac{na}{RTV^2} \right]^2 + p \left[(V - nb)^{-2} - \frac{2na}{RTV^3} \right],$$

то из условия $(\partial p / \partial V)_T = 0$ следует

$$\frac{V^2}{V - nb} = \frac{na}{RT}, \quad (1)$$

а из условия $(\partial^2 p / \partial V^2)_T = 0$ имеем

$$\frac{V^3}{(V - nb)^2} = \frac{2na}{RT}. \quad (2)$$

Поделив обе части уравнения (2) на соответствующие части уравнения (1), получаем

$$\frac{V_c}{V_c - nb} = 2, \quad V_c = 2nb.$$

Для определения критической температуры T_c подставим найденное значение V_c в (1). Тогда

$$T_c = \frac{na(V_c - nb)}{RV_c^2}.$$

Подставим в уравнение состояния выражения для V_c и T_c . Это даст

$$p_c = \frac{nRT_c}{V_c - nb} \exp \left(- \frac{na}{RT_c V_c} \right) = \frac{a}{4b^2 e^2}.$$

Введем теперь приведенные величины $p = p/p_c$, $t = T/T_c$, $v = V/V_c$, чтобы получить закон «соответственных состояний». Подставляя $nRT_c/p_c V_c = 1/2 e^2$, $nb/V_c = 1/2$ и $na/RT_c V_c = 2$ в выражение

$$p = \frac{nRT_c t}{p_c V_c (v - nb/V_c)} \exp \left(- \frac{na}{RT_c V_c t v} \right),$$

получаем

$$p = \frac{t e^2 / 2}{v - 1/2} \exp \left(- \frac{2}{t v} \right).$$

13. Согласно соотношению (1.15), внутренняя энергия смеси химически нейтральных идеальных газов равна сумме внутренних энергий отдельных компонентов. Если масса i -го компонента газа

равна M_i , а ее удельная теплоемкость при постоянном объеме c_{Vi} , то

$$M du = \sum_i M_i c_{Vi} dT,$$

где $M = \sum_i M_i$ — полная масса смеси, u — внутренняя энергия единицы массы смеси. Теплоемкость смеси при постоянном объеме определяется соотношением

$$c_V = \frac{du}{dT} = \sum_i \frac{M_i c_{Vi}}{M}.$$

Для воздуха она принимает следующее значение: $c_V = 0,23 \times 0,158 + 0,77 \cdot 0,176 = 0,036 + 0,136 = 0,172$ кал/г·град.

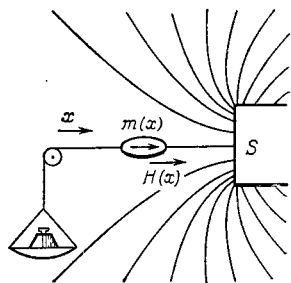
14. Возьмем в качестве оси x прямую, проходящую через иглоку и через прямоугольный постоянный магнит, как показано на фиг. 16. При этом направление магнитного поля H_S также будет совпадать с осью x . Поле $H_S(x)$ равно нулю при $x = -\infty$ и монотонно возрастает при увеличении x . Игла медленно подносится к магниту вдоль оси x от $-\infty$ до точки x , где приобретает магнитный момент m , направленный, конечно, вдоль оси иглки. Размагничивающее поле иглки, направленное навстречу полю постоянного магнита H_S , можно считать пренебрежимо малым. Так как размеры иглки невелики, ее можно рассматривать как магнитный диполь с магнитным моментом $m(x)$, зависящим от координаты x . Сила, действующая на иглоку, определяется выражением

$$K(x) = m(x) \frac{dH(x)}{dx}. \quad (1)$$

Чтобы иглока перемещалась от $x = -\infty$ до точки $x = x_1$ бесконечно медленно, нужно ее удерживать с силой, незначительно меньшей $-K(x)$. Производимая этой силой работа (получаемая за счет механического источника, например при перемещении груза в поле тяжести) над системой иглока — магнит имеет вид

$$A_1 = - \int_{-\infty}^{x_1} K(x) dx = - \int_{-\infty}^{x_1} m(x) \frac{dH(x)}{dx} dx \left[= - \int_0^{H(x_1)} m dH \right]. \quad (2)$$

Однако только часть этой работы идет на намагничивание иглки, остальная работа расходуется на создание запаса потенциальной энергии. Если магнитный диполь с магнитным моментом



Ф и г. 16.

$m(x) = m_1$ поместить в поле $H(x_1)$, то его потенциальная энергия равна $-m_1 H(x_1)$ (энергия взаимодействия между диполем и постоянным магнитом). Чтобы вычесть ее из (2), рассмотрим следующий процесс: пусть нам некоторым способом удалось зафиксировать намагниченность иголки $m_1 = m(x_1)$, после чего мы ее перемещаем из точки x_1 на $-\infty$. При этом постоянный магнит будет притягивать иголку с силой

$$K(x) = m_1 \frac{dH(x)}{dx}; \quad (3)$$

таким образом, внешний механический источник должен совершить работу

$$\begin{aligned} A_2 &= - \int_{x_1}^{-\infty} K'(x) dx = m_1 \int_{-\infty}^{x_1} \frac{dH(x)}{dx} dx = \\ &= m_1 H(x_1) = \int_{-\infty}^{x_1} \frac{d[m(x)H(x)]}{dx} dx. \end{aligned} \quad (4)$$

Следовательно, работа, необходимая только для намагничивания иголки, будет иметь вид

$$A_1 + A_2 = \int_{-\infty}^{x_1} H(x) \frac{dm(x)}{dx} dx = \int_0^{m_1} H dm. \quad (5)$$

З а м е ч а н и е. Если рассматривать иголку и постоянный магнит как единую термодинамическую систему, то их энергия взаимодействия войдет во внутреннюю энергию системы U' . Если U — внутренняя энергия иголки, то

$$U' = U - Hm + \text{const},$$

так что

$$dU' = dU - H dm - m dH = -m dH.$$

Отметим зависимость величин U и U' от определения термодинамических систем. Несмотря на свою очевидность, она часто приводит к недоразумениям.

15. Так как плотность воздуха ρ зависит от высоты z , столб воздуха нельзя считать однородной системой. Тем не менее в состоянии теплового равновесия температура T должна быть однородной. Если неоднородную систему можно разбить на такие части (подсистемы), что каждую из них допустимо считать однородной, а взаимодействие между ними пренебрежимо малым, то энергия полной системы будет равна сумме энергий ее частей. Цилиндрический объем, лежащий между z и $z + dz$, можно считать однородной подсистемой такого рода с внутренней энергией

$\rho(z) Su(T) dz$ и потенциальной энергией $\rho(z) Sgz dz$, где S — площадь поперечного сечения цилиндра, $u(T)$ — внутренняя энергия единицы массы воздуха, рассматриваемого как идеальный газ, а g — ускорение силы тяжести. Так как суммарная энергия слоя, лежащего между z и $z + dz$, равна $S[u(T) + g(z)] \rho(z) dz$, то полная энергия всего воздуха в цилиндрическом объеме от $z = 0$ до $z = \infty$ имеет вид

$$E(T) = S \int_0^{\infty} [u(T) + gz] \rho(z) dz.$$

Зависимость ρ от высоты определяется уравнением $dp(z)/dz = -\rho(z)g$ (см. решение задачи 8). Чтобы исключить $p(z)$, продифференцируем уравнение состояния $p(z) = RT\rho(z)/m$; тогда

$$\frac{d\rho(z)}{dz} = -\frac{\rho(z)mg}{RT},$$

откуда

$$\ln \rho(z) = -\frac{mgz}{RT} + \text{const},$$

или

$$\rho(z) = \rho(0) e^{-mgz/RT}.$$

Вместо плотности воздуха $\rho(0)$ вблизи поверхности Земли при $z = 0$ удобнее ввести полную массу воздуха в цилиндрическом объеме

$$M = \int_0^{\infty} \rho(z) S dz = \rho(0) S \int_0^{\infty} e^{-mgz/RT} dz = \frac{\rho(0) SRT}{mg},$$

что дает

$$S\rho(z) = \frac{Mmg}{RT} e^{-mgz/RT}.$$

С помощью этого соотношения получаем энергию рассматриваемого объема воздуха

$$\begin{aligned} E(T) &= \int_0^{\infty} [u(T) + gz] \frac{Mmg}{RT} e^{-mgz/RT} dz = \\ &= M \int_0^{\infty} \left[u(T) + \frac{RT\xi}{m} \right] e^{-\xi} d\xi = \\ &= M \left[u(T) + \frac{RT}{m} \int_0^{\infty} \xi e^{-\xi} d\xi \right] = M \left[u(T) + \frac{RT}{m} \right]. \end{aligned}$$

Отсюда видно, что энергия является функцией только температуры. Теплоемкость определяется выражением

$$C = \frac{dE(T)}{dT} = M \left(\frac{du}{dT} + \frac{R}{m} \right) = M \left(c_v + \frac{R}{m} \right).$$

Воспользовавшись соотношением Майера $c_p = c_v + R/m$, получаем

$$C = M c_p.$$

16. Количество тепла, полученное системой в квазистатическом процессе, определяется первым законом термодинамики $d'Q = dU - p dV$. Если считать внутреннюю энергию функцией от T и V , то

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV.$$

Тогда первый закон термодинамики принимает вид

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (1)$$

Для энтальпии $H = U + pV$ имеем соотношение

$$dH = dU + p dV + V dp,$$

откуда

$$dU + p dV = dH - V dp.$$

Следовательно, можно записать

$$d'Q = dH - V dp.$$

Удобно рассматривать H как функцию от T и p :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp.$$

При этом выражение для количества теплоты запишется следующим образом:

$$d'Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp. \quad (2)$$

а) Теплоемкость при постоянном объеме равна производной $d'Q/dT$ при $dV = 0$, поэтому из (1) вытекает, что $C_V = (\partial U/\partial T)_V$. При постоянном давлении $dp = 0$, тогда из (2) следует $C_p = (\partial H/\partial T)_p$.

б) Как было показано в решении примера 2, теплоемкость при постоянном давлении можно получить из соотношения (1), если считать V функцией от p и T , определяемой уравнением состояния, и подставить в (1) $dV = (\partial V/\partial T)_p dT + (\partial V/\partial p)_T dp$, что дает

$$d'Q = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \right].$$

Если положить здесь $dp=0$, то для производной $d'Q/dT$ получим

$$C_p = C_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Это первое из равенств «б». Чтобы получить второе, выведем из соотношения (2) выражение для C_v . Так как $dp = (\partial p/\partial T)_V dT + (\partial p/\partial V)_T dV$, то

$$d'Q = C_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \right].$$

При $dV=0$ производная $d'Q/dT$ равна

$$C_v = C_p + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Подставляя сюда соотношение «в», получаем второе из равенств «б».

в) Так как $H = U + pV$, то

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial (pV)}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + V.$$

г) Так как $(\partial V/\partial T)_p = 1/(\partial T/\partial V)_p$, первое из равенств «б» можно записать в виде

$$(C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p.$$

Считая обе части этого соотношения функциями от p и V , продифференцируем их по p ; тогда

$$(C_p - C_v) \frac{\partial^2 T}{\partial p \partial V} + \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - \left(\frac{\partial C_v}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \left(\frac{\partial (\partial U/\partial V)_T}{\partial p} \right)_V + 1. \quad (3)$$

Рассмотрим теперь третий член в левой части и первый член в правой части этого уравнения. Хотя они являются частными производными по p при постоянном V , для удобства будем считать C_p и $(\partial U/\partial T)_V$ функциями от переменных T и V . Если в теплоемкости $C_v(T, V)$ переменную T считать функцией от p и V , определяемой уравнением состояния, то можно записать

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial p} \right)_V = \frac{\partial C_v(T(p, V), V)}{\partial p} = \left(\frac{\partial C_v}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V.$$

Аналогичным образом, если считать аргумент T функции $(\partial U/\partial V)_T = \partial U(T, V)/\partial V$ функцией от p и V , то для того, чтобы получить частную производную по p , нужно сначала продифференцировать по T , а затем умножить на частную производную от T по p :

$$\left(\frac{\partial (\partial U/\partial V)_T}{\partial p} \right)_V = \frac{\partial^2 U(T, V)}{\partial T \partial V} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V,$$

откуда

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial C_V}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - \frac{\partial (\partial U / \partial V)_T}{\partial p} = \\ & = \left[\left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p + \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V. \end{aligned} \quad (4)$$

С другой стороны, считая T в функции $C_V(T, V)$ функцией от p и V , получаем выражение

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_p = \frac{\partial C_V(T(p, V), V)}{\partial V} = \left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p + \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T,$$

с помощью которого соотношение (4) можно переписать в виде

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - \frac{\partial (\partial U / \partial V)_T}{\partial p} = \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V.$$

Подставляя это равенство в (3), получаем требуемое соотношение.

17. Используя решение задачи 5, а также следующие соотношения: $c^2 = \gamma p / \rho$,

$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{M} = \frac{(C_p - C_V) T}{M} = (c_p - c_v) T = (\gamma - 1) c_v T,$$

получаем, что $c^2 = \gamma (\gamma - 1) c_v T$, или $c_v T = c^2 / [\gamma (\gamma - 1)]$. Кроме того, нам известно, что $u = c_v T + \text{const}$ и

$$\begin{aligned} h &= u + pv = u + (c_p - c_v) T = u + (\gamma - 1) c_v T = \\ &= \gamma c_v T + \text{const}. \end{aligned}$$

Таким образом, мы пришли к искомому результату.

18. Выражение для работы в постоянном магнитном поле H имеет вид $d'A = HdI$, поэтому из первого закона термодинамики следует, что поглощаемое тепло определяется соотношением

$$d'Q = dU - d'A = dU - HdI.$$

Если считать U и I функциями от температуры T и магнитного поля H , то

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial U}{\partial H} \right)_T dH, \\ dI &= \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial I}{\partial H} \right)_T dH \end{aligned}$$

и

$$d'Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_H - H \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_H \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial H} \right)_T - H \left(\frac{\partial I}{\partial H} \right)_T \right] dH.$$

Искомая теплоемкость C_H равна $d'Q/dT$ при $dH = 0$. Таким образом, мы нашли решение задачи.

19. Для единичного объема магнитного вещества, участвующего в квазистатическом процессе, первый закон термодинамики записывается в виде

$$d'Q = dU - HdM$$

[согласно уравнению (1.5) и примеру 1]. Сравнивая это выражение с аналогичным соотношением для газа: $d'Q = dU + pdV$, находим соответствие $p \rightarrow -H$, $V \rightarrow M$. Так как величины

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \quad \text{и} \quad \chi_{ад} = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{ад}$$

соответствуют величинам $1/(\partial p/\partial V)_T$ и $1/(\partial p/\partial V)_{ад}$, то искомый результат можно получить, обращаясь к решению примера 7 и действуя аналогичным образом.

20. Внутренняя энергия теплового излучения в замкнутой полости с объемом V определяется выражением $U = Vu = \sigma VT^4$. Так как давление $p = u/3 = \sigma T^4/3$ не зависит от V , величины p и T не являются независимыми. Поэтому в качестве переменных естественно выбрать (V, T) или (V, p) . Для квазистатического процесса первый закон термодинамики записывается в виде

$$dU = d'Q - pdV.$$

Подставляя сюда выражения для U и p , получаем

$$d'Q = d(\sigma VT^4) + \frac{1}{3} \sigma T^4 dV = \frac{4}{3} \sigma T^4 dV + 4\sigma T^3 V dT.$$

Следовательно, условие адиабатичности принимает вид

$$\frac{4}{3} \sigma T^4 V \left(\frac{dV}{V} + 3 \frac{dT}{T} \right) = 0,$$

или после интегрирования

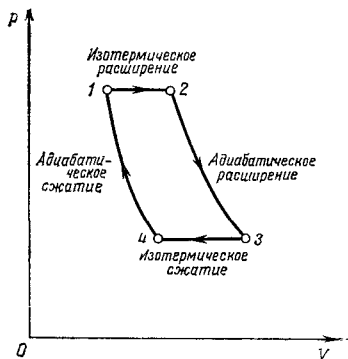
$$\ln V + 3 \ln T = \text{const}, \quad VT^3 = \text{const}.$$

Используя уравнение состояния, находим

$$pV^{4/3} = \text{const}.$$

Теплоемкость при постоянном объеме равна

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 4\sigma T^3 V,$$



Ф и г. 17.

а теплоемкость при постоянном давлении можно считать бесконечной, так как при фиксированном давлении температура излучения в полости не может меняться.

Как показано на фиг. 17, цикл Карно образуется квазистатическими процессами, при которых система переходит из состояния 1 в состояние 2 путем изотермического расширения, из состояния 2 в состояние 3 путем адиабатического расширения, из состояния 3 в состояние 4 путем изотермического сжатия и возвращается в состояние 1 путем адиабатического сжатия. Пусть в процессе $1 \rightarrow 2$ объем возрастает от V_1 до V_2 при постоянной температуре T_1 . Работа, получаемая тепловым излучением, записывается в виде

$$A_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \frac{1}{3} \sigma T_1^4 (V_2 - V_1),$$

а полученное тепло

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \frac{4}{3} \sigma T_1^4 \int_{V_1}^{V_2} dV = \frac{4}{3} \sigma T_1^4 (V_2 - V_1).$$

Следовательно, их сумма

$$A_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2} = \sigma T_1^4 (V_2 - V_1)$$

соответствует возрастанию внутренней энергии. Очевидно, что для процесса $2 \rightarrow 3$ $Q_{2 \rightarrow 3} = 0$, а чтобы вычислить $A_{2 \rightarrow 3} = - \int_{V_2}^{V_3} p dV$, воспользуемся соотношением

$$pV^{4/3} = p_1 V_1^{4/3} = \frac{1}{3} \sigma T_1^4 V_1^{4/3}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} A_{2 \rightarrow 3} &= - \frac{1}{3} \sigma T_1^4 V_1^{4/3} \int_{V_2}^{V_3} V^{-4/3} dV = \sigma T_1^4 V_1^{4/3} (V_3^{-1/3} - V_2^{-1/3}) = \\ &= \sigma T_1^4 V_2^{4/3} V_3^{-1/3} - \sigma T_1^4 V_2. \end{aligned}$$

Из равенства $V_2 T_1^3 = V_3 T_3^3$ находим температуру системы в состоянии 3. Она равна $T_3 = T_1 (V_2/V_3)^{1/3}$, откуда

$$A_{2 \rightarrow 3} = \sigma T_3^4 V_3 - \sigma T_1^4 V_2.$$

При этом происходит также увеличение внутренней энергии. (Действительно, $Q_{2 \rightarrow 3} = 0$, поэтому в силу первого закона термодинамики должна возрасти внутренняя энергия.) В процессе

3 → 4 температура постоянна и

$$Q_{3 \rightarrow 4} = \frac{4}{3} \sigma T_3^4 (V_4 - V_3),$$

$$A_{3 \rightarrow 4} = -\frac{1}{3} \sigma T_3^4 (V_4 - V_3).$$

Для процесса 4 → 1 имеем $Q_{4 \rightarrow 1} = 0$ и $A_{4 \rightarrow 1} = \sigma T_3^4 V_4 - \sigma T_1^4 V_1$.

Так как $V_2 > V_1$, то $Q_{1 \rightarrow 2} > 0$. Это означает, что происходит поглощение тепла от теплового резервуара (с температурой T_1). Из равенств $V_2 T_1^3 = V_3 T_3^3$ и $V_4 T_3^3 = V_1 T_1^3$ вытекает, что $V_3/V_4 = V_2/V_1 > 1$. Следовательно, $Q_{3 \rightarrow 4} < 0$. Это в свою очередь означает, что теплота передается более холодному тепловому резервуару (с температурой T_3), так как $T_3 - T_1 (V_2/V_3)^{1/3} < T_1$ в силу того, что $V_3 > V_2$. Полная энергия, полученная системой от теплового резервуара $Q_{1 \rightarrow 2} - |Q_{3 \rightarrow 4}| - Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{3 \rightarrow 4}$, равна полной произведенной работе $-(A_{1 \rightarrow 2} - A_{2 \rightarrow 3} + A_{3 \rightarrow 4} + A_{2 \rightarrow 1})$. Поэтому

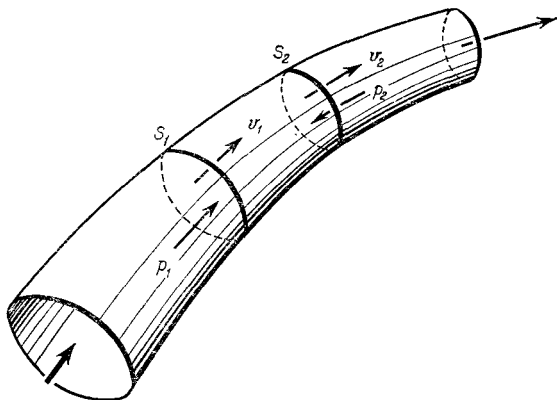
$$\frac{Q_{3 \rightarrow 4}}{T_3} = \frac{4}{3} \sigma T_3^3 (V_4 - V_3) = \frac{4}{3} \sigma T_1^3 (V_1 - V_2) = -\frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{T_1},$$

откуда следует уравнение Клаузиуса $Q_{1 \rightarrow 2}/T_1 + Q_{3 \rightarrow 4}/T_3 = 0$.

21 (См. пример 9). В стационарном потоке линии токов не изменяются со временем. В целом жидкость не находится в состоянии термодинамического равновесия, так как из-за движения жидкости скорость v , плотность ρ и давление p являются функциями точки. Однако можно считать, что достаточно малые элементы объема находятся в состоянии термодинамического равновесия (локального равновесия), т. е. можно считать, что изменения их состояния происходят квазистатически. В таком случае давление полностью определяется плотностью и температурой элемента объема с помощью уравнения состояния.

Из уравнения неразрывности жидкости следует, что количество жидкости, проходящей за единицу времени через поперечное сечение S_1 трубки тока, перпендикулярное направлению потока, как показано на фиг. 18, равно количеству жидкости, проходящему за то же время через другое сечение S_2 , т. е. $\rho_1 S_1 v_1 = \rho_2 S_2 v_2$. Обозначая через l расстояние вдоль трубки тока, можно записать $\partial(\rho S v)/\partial l = 0$. Теперь применим первый закон термодинамики к объему жидкости, заключенному между сечениями S_1 и S_2 , расположенными на расстоянии dl друг от друга. Так как мы пренебрегаем теплопроводностью, можно не рассматривать теплообмен этого объема жидкости с окружающей средой. Если пренебречь еще вязкостью и гравитационной силой, то совершаемая работа будет выражаться только через внешние давления p_1 на поверхность S_1 и p_2 на S_2 . Работа, совершаемая над жидкостью за единицу времени, равна $p_1 S_1 v_1 - p_2 S_2 v_2$. Для бесконечно малого dl

она равна $-dl\partial(pSv)/\partial l$. Будем считать, что плотность внутренней энергии u жидкости с помощью уравнения состояния можно выразить через плотность ρ и температуру T . Элемент объема жидкости, находившийся в момент времени t между сечениями S_1



Ф и г. 18.

и S_2 , по истечении интервала времени dt будет расположен между сечениями, смещенными относительно S_1 и S_2 на $v_1 dt$ и $v_2 dt$ соответственно. Поэтому его энергия возрастает на величину

$$-\rho_1 \left(u_1 + \frac{1}{2} v_1^2 \right) S_1 v_1 dt + \rho_2 \left(u_2 + \frac{1}{2} v_2^2 \right) S_2 v_2 dt.$$

В первом порядке по dl возрастание энергии на единицу объема будет равно

$$dl \frac{\partial \left[\rho S v \left(u + \frac{1}{2} v^2 \right) \right]}{\partial l}.$$

В силу первого закона термодинамики это приращение энергии должно быть равно ранее полученному выражению для совершенной работы, т. е.

$$\frac{\partial \left[\rho S v \left(u + \frac{1}{2} v^2 \right) \right]}{\partial l} = - \frac{\partial (p S v)}{\partial l}.$$

Это равенство можно переписать в виде

$$\frac{\partial \left[\rho S v \left(u + \frac{1}{2} v^2 + p/\rho \right) \right]}{\partial l} = 0.$$

С помощью уравнения неразрывности $\partial(\rho S v)/\partial l = 0$ получаем

$$\frac{\partial \left(u + \frac{1}{2} v^2 + p/\rho \right)}{\partial l} = 0.$$

Отсюда следует, что сумма $u + p/\rho + 1/2 v^2$ постоянна вдоль линии тока. Так как величина $1/\rho$ представляет собой удельный объем, то $h = u + p/\rho$ есть плотность энтальпии, $1/2 v^2$ — кинетическая энергия единицы массы.

22. В предыдущей задаче мы нашли, что сумма плотности энтальпии h и кинетической энергии $1/2 v^2$ постоянна вдоль линии тока. Для идеального газа с постоянной удельной теплоемкостью из уравнения для внутренней энергии $u = c_v T + \text{const}$ следует, что $h = u + p/\rho = c_p T + \text{const}$. Следовательно, для него величина $c_p T + 1/2 v^2$ постоянна вдоль линий тока. При адиабатическом изменении состояния идеального газа величина $p^{(1-\gamma)/\gamma} T$ постоянна, поэтому она должна быть постоянна также и вдоль линий тока. Если теперь мы предположим, что в камере с перегретым паром, где он находится при температуре $T = 300^\circ \text{C} = 573^\circ \text{K}$ и давлении $p = 5 \text{ атм}$, скорость потока равна нулю, то

$$c_p T + \frac{1}{2} v^2 = 0,19 \cdot 573 = 281 \text{ кал/г} = 4,174 \cdot 10^{10} \text{ см}^2/\text{сек}^2.$$

Когда $p = 1 \text{ атм}$, температура становится равной

$$T = 573 \cdot \left(\frac{1}{5} p \right)^{0,33/1,33} \text{ } ^\circ\text{K} = 573 \cdot 5^{-0,248} \text{ } ^\circ\text{K}.$$

Для вычисления $x = 5^{-0,248}$ возьмем логарифм правой и левой частей:

$$\lg x = -0,248 \lg 5 = -0,248 \cdot 0,699 = -0,1734 = \overline{1},8266,$$

откуда следует, что $x = 0,671$. Таким образом,

$$T = 573 \cdot 0,671 = 384^\circ \text{K} = 111^\circ \text{C}.$$

Теперь нетрудно получить верхний предел скорости $v^2 = 2(4,174 \cdot 10^{10} - 0,49 \cdot 384 \cdot 4,18 \cdot 10^7) = 0,774 \cdot 10^{10} \text{ см}^2/\text{сек}^2$, т. е. $v = 880 \text{ м/сек}$.

23. Пусть независимыми переменными системы A будут p_A и v_A , а переменными систем B и C — соответственно p_B , v_B и p_C , v_C . Если A и B находятся в равновесии, то между четырьмя переменными p_A , v_A , p_B и v_B существует некоторое соотношение. Запишем его следующим образом:

$$F_3(p_A, v_A, p_B, v_B) = 0. \quad (1)$$

Аналогично, если B и C находятся в равновесии, то будет иметь место соотношение

$$F_1(p_B, v_B, p_C, v_C) = 0. \quad (2)$$

Согласно нулевому закону термодинамики, A и C также находятся в равновесии, тогда из (1) и (2) следует, что должно иметь место соотношение

$$F_2(p_A, v_A, p_C, v_C) = 0. \quad (3)$$

Если разрешить (1) и (2) относительно p_B

$$p_B = \varphi_1(p_A, v_A, v_B), \quad p_B = \varphi_3(p_C, v_C, v_B),$$

то соотношение

$$\varphi_1(p_A, v_A, v_B) = \varphi_3(p_C, v_C, v_B) \quad (4)$$

должно быть эквивалентно уравнению (3). Следовательно, соотношение (4) должно не зависеть от v_B и должно быть эквивалентно соотношению типа

$$f_1(p_A, v_A) = f_3(p_C, v_C). \quad (5)$$

[Это означает, например, что $\varphi_1(p_A, v_A, v_B) = f_1(p_A, v_A) \eta(v_B) + \zeta(v_B)$, $\varphi_3(p_C, v_C, v_B) = f_3(p_C, v_C) \eta(v_B) + \zeta(v_B)$.] Следовательно, (3) и (5) должны быть эквивалентны. Таким же образом можно показать, что (1) и (2) эквивалентны соответственно соотношениям

$$f_1(p_A, v_A) = f_2(p_B, v_B), \quad (6)$$

$$f_2(p_B, v_B) = f_3(p_C, v_C). \quad (7)$$

[Идентичность функций f_1 в (5) и (6), f_2 в (6) и (7) и f_3 в (5) и (7) следует из нулевого закона термодинамики.] Если теперь ввести величину

$$\theta = f_1(p_A, v_A),$$

характеризующую тепловое равновесие, то она будет представлять собой не что иное, как температуру в некоторой шкале. Условием равновесия между системами A и B будет равенство между собой величин θ_A и θ_B .

24. При рассмотрении общего случая магнитного тела произвольной формы приходится учитывать влияние размагничивающего поля образца и неоднородности поля H , намагнитченности M и плотности потока B . Поэтому с самого начала будем исходить из уравнений Максвелла. Эквивалентом закона Ампера является первое уравнение Максвелла, в котором предполагается, что намагничивание происходит достаточно медленно, чтобы можно было пренебречь токами смещения

$$\text{rot } H = \frac{4\pi}{c} j \quad (\text{первое уравнение Максвелла}). \quad (1)$$

Здесь j — плотность тока, протекающего по проводу катушки. Если магнитное тело неподвижно, то закон индукции Фарадея имеет вид

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{второе уравнение Максвелла}), \quad (2)$$

где $\mathbf{E}$ — электрическое поле. Плотность магнитного потока удовлетворяет уравнению

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0 \quad (\text{четвертое уравнение Максвелла}). \quad (3)$$

Магнитное поле $\mathbf{H}$ является суммой поля $\mathbf{H}_J$ тока в катушке и поля $\mathbf{H}_M$, связанного с намагниченностью:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_J + \mathbf{H}_M.$$

Как известно, поля $\mathbf{H}_J$ и $\mathbf{H}_M$ удовлетворяют следующим уравнениям, которые вытекают из (1) и (3):

$$\operatorname{rot} \mathbf{H}_J = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}, \quad \operatorname{div} \mathbf{H}_J = 0,$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{H}_M = 0, \quad \operatorname{div} \mathbf{H}_M = -4\pi \operatorname{div} \mathbf{M}.$$

Силовые линии поля $\mathbf{H}_J$ замкнуты и проходят вокруг катушки, а поле $\mathbf{H}_M$ — безвихревое и его силовые линии соединяют положительный и отрицательный полюсы магнитного тела. Поле $\mathbf{H}_M$ обладает (псевдо)скалярным потенциалом и определяется кулоновским законом. Следовательно, интегрирование по всему пространству дает

$$\int \mathbf{H}_J \cdot \mathbf{H}_M dV = - \int \mathbf{H}_J \cdot \operatorname{grad} \varphi dV = \int \varphi \operatorname{div} \mathbf{H}_J dV = 0. \quad (4)$$

Мы предположили, что на бесконечности поле обращается в нуль. Умножим теперь скалярно уравнение (1) на $c\mathbf{E}/4\pi$, уравнение (2) на $-c\mathbf{H}/4\pi$, затем сложим их и проинтегрируем полученную сумму по всему пространству. Правая часть принимает вид

$$\int (\mathbf{E} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{H} - \mathbf{H} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{E}) dV = \int \operatorname{div} [\mathbf{H} \times \mathbf{E}] dV = 0.$$

Поэтому для левой части можно записать

$$\int \mathbf{E} \cdot \mathbf{j} dV + \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} dV = 0. \quad (5)$$

Первый из этих двух интегралов нужно брать по области, где ток $\mathbf{j}$ отличен от нуля, т. е. в проводах катушки и в батарее. Если удельное сопротивление проводов или батареи равно ρ , то из закона Ома $\mathbf{E} + \mathbf{F} = \rho \mathbf{j}$ находим

$$\int \mathbf{E} \cdot \mathbf{j} dV = \int \rho j^2 dV - \int \mathbf{F} \cdot \mathbf{j} dV.$$

Здесь F — э. д. с. батареи, а $\int F \cdot j dV$ — работа, производимая батареей за единицу времени при прохождении тока j . Если температура полной системы сохраняется постоянной, то интеграл $\int \rho j^2 dV$ определяет долю работы, растратываемой на джоулево тепло. Второй интеграл в (5) можно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} dV &= \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} dV + \int \mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} dV = \\ &= \frac{1}{8\pi} \frac{\partial}{\partial t} \int \mathbf{H}^2 dV + \int \mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} dV. \end{aligned} \quad (6)$$

Первый член суммы в правой части представляет работу, затрачиваемую на создание поля. Так как, согласно (4), $\int \mathbf{H}_J \cdot \mathbf{H}_M dV = 0$, то получаем

$$\frac{1}{8\pi} \int \mathbf{H}^2 dV = \frac{1}{8\pi} \int \mathbf{H}_J^2 dV + \frac{1}{8\pi} \int \mathbf{H}_M^2 dV.$$

Здесь нужно отметить, что в найденное выражение входит работа, необходимая для создания поля катушки и размагничивающего поля, возникающего при намагничивании магнитного образца. Эту работу можно исключить из определения работы, необходимой для намагничивания образца. Отнесенная к единице времени работа намагничивания равна $\int \mathbf{H} \cdot (\partial \mathbf{M} / \partial t) dV$. Умножая ее на dt , получаем работу, производимую при увеличении намагниченности образца от $\mathbf{M}$ до $\mathbf{M} + d\mathbf{M}$

$$d'A = \int (\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}) dV = \int (\mathbf{H}_J + \mathbf{H}_M) d\mathbf{M} dV,$$

где интегрирование производится по всему объему образца. Следовательно, полная работа намагничивания имеет вид

$$A = \int dV \int_0^M (\mathbf{H}_J + \mathbf{H}_M) \cdot d\mathbf{M}.$$

Важно отметить, что размагничивающее поле $\mathbf{H}_M$, связанное с намагниченностью образца, в общем случае необходимо включить в магнитное поле. Если магнитное поле $\mathbf{H}$ и намагниченность $\mathbf{M}$ однородны, то объемный интеграл соответствует просто умножению на объем V .

З а м е ч а н и е. Магнитное поле внутри образца и его намагниченность однородны только в том случае, когда он имеет форму эллипсоида. В этом случае размагничивающее поле вдоль осей

эллипсоида x , y и z определяется выражением

$$(H_M)_\alpha = -N_\alpha M_\alpha \quad (\alpha = x, y, z),$$

где размагничивающие факторы N_x , N_y и N_z подчиняются правилу

$$N_x + N_y + N_z = 4\pi.$$

Эти коэффициенты можно вычислить как функции отношений осей эллипсоида.

ЛИТЕРАТУРА

1. E m d e n R., Nature, **141**, 908 (1938).
2. S o m m e r f e l d A., Thermodynamik und Statistik (Vorlesungen über theoretische Physik, Bd. 5), Wiesbaden, 1952. (См. перевод: А. З о м м е р - ф е л ь д, Термодинамика и статистическая физика, ИЛ, 1956.)
3. Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften, Leipzig-Berlin, 1926.
4. E p s t e i n P. S., Textbook of thermodynamics, New York, 1937. (См. перевод: П. С. Э п ш т е й н, Курс термодинамики, М.— Л., 1948.)
5. C a r n o t N. L. S., Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres, Paris, 1878. (См. перевод в сб. «Второе начало термодинамики», М.— Л., 1934.)
6. M e n d o z a E., Phys. Today, **14**, No. 2, 32 (1961).
7. M a c h E., Principien der Wärmelehre, Leipzig, 1923.

Второй закон термодинамики

В этой главе вводится второй закон термодинамики и рассматриваются некоторые проблемы, непосредственно с ним связанные. Главная цель состоит в том, чтобы уяснить сущность этого фундаментального закона и освоить понятие энтропии, которая представляет собой наиболее важную физическую величину, но, к сожалению, часто кажется студентам чем-то весьма отвлеченным.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

§ 1. Обратимые и необратимые процессы

Обратимый процесс. Предположим, что при переходе рассматриваемой системы из состояния α в другое состояние α' термостат переходит из состояния β в β' . Если каким-либо образом возможно вернуть одновременно систему в состояние α , а термостат — в состояние β , то процесс перехода $(\alpha, \beta) \rightarrow (\alpha', \beta')$ называют обратимым.

Такое определение обратимости является наиболее общим. Часто приводится менее общее определение: рассматриваемый процесс является обратимым, если на каждой стадии его можно обратить с помощью бесконечно малых изменений термостата. В этом смысле обратимый процесс представляет собой не что иное, как квазистатический процесс, рассмотренный в гл. 1, § 5. Любой квазистатический процесс в этом смысле обратим. Обратимый процесс в широком смысле необязательно обратим в узком смысле. Например, чисто механические или электромагнитные явления обратимы в широком смысле, но они могут и не быть обратимыми при более узком определении обратимости ¹⁾. Обычно рассматри-

¹⁾ Примером такого рода может служить движение заряженной частицы во внешнем магнитном поле. Чтобы обратить направление движения, необходимо из-за наличия силы Лоренца изменить направление магнитного поля. Следовательно, без изменения магнитного поля такое движение в узком смысле не является обратимым.

ваемые обратимые процессы являются комбинациями чисто механических или электромагнитных процессов и квазистатических тепловых процессов.

Следовательно, мы можем воспользоваться более узким определением обратимости тепловых процессов; обратимым процессом будем считать квазистатический процесс. На самом деле все физические процессы протекают с конечной скоростью и, следовательно, являются необратимыми, так как они всегда происходят с некоторым трением. Обратимый процесс представляет собой идеализацию.

Процессы, которые нельзя провести обратимым образом, называются необратимыми.

Обратимые и необратимые циклы. Пусть изучаемая система переходит из состояния α в это же состояние α , а термостат — из состояния β в состояние β' , причем процесс перехода $(\alpha, \beta) \rightarrow (\alpha, \beta')$ является обратимым. В этом случае переход $\alpha \rightarrow \alpha$ называют обратимым циклом. Если этот процесс необратим, то цикл называют необратимым. В случае квазистатического изменения процесс обратим на каждой стадии.

Обратимая и необратимая тепловая машина. Тепловой машиной называется устройство, позволяющее производить работу при циклическом процессе теплообмена между системой (рабочим веществом) и термостатом. Такая машина может быть как обратимой, так и необратимой в зависимости от того, обратимым или необратимым является цикл.

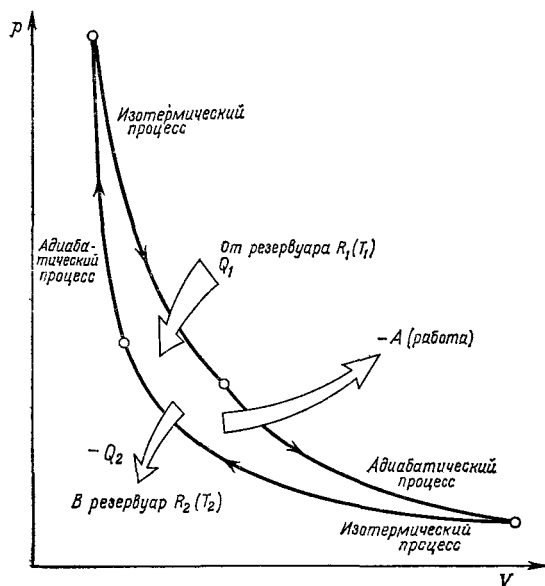
§ 2. Лемма (цикл Карно)

Одним из наиболее мощных методов исследования проблем, связанных со вторым законом термодинамики, является мысленный эксперимент, основанный на использовании цикла Карно. Здесь мы дадим определение цикла Карно в узком смысле для случая, когда рабочим веществом является идеальный газ (такой цикл показан на фиг. 19 и схематически на фиг. 20). Пусть при одном изотермическом процессе система получает от резервуара R_1 (T_1) количество тепла Q_1 , а при втором — количество тепла Q_2 от резервуара R_2 (T_2); тогда можно записать

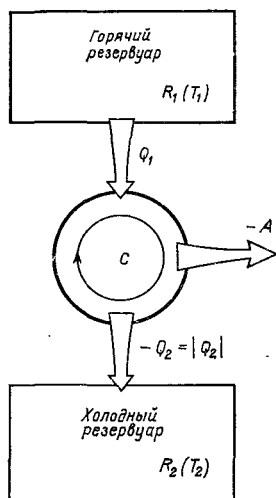
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (2.1)$$

Так как для доказательства этого соотношения достаточно уравнения состояния идеального газа и первого закона термодинамики

(см. гл. 1, задача 9), то при изучении второго закона термодинамики его можно рассматривать как известную лемму.



Ф и г. 19.



Ф и г. 20.

§ 3. Второй закон термодинамики

Второй закон термодинамики является эмпирическим, поэтому его можно сформулировать различными способами, которые, конечно, эквивалентны. Приведем эти формулировки.

а) *Принцип Клаузиуса*. Процесс, при котором не происходит никаких изменений, кроме передачи тепла от горячего тела к холодному, является необратимым, иначе говоря, теплота не может спонтанно перейти от более холодного тела к более горячему без каких-либо других изменений в системе.

б) *Принцип Томсона (Кельвина)*. Процесс, при котором работа переходит в тепло без каких-либо других изменений состояния системы, является необратимым; иначе говоря, невозможно преобразовать в работу все количество тепла, взятое от тела с однородной температурой, не производя никаких других изменений состояния системы.

в) *Принцип невозможности создания вечного двигателя второго рода.* Невозможно создать циклически работающую машину, которая производила бы работу за счет поглощения тепла от одного теплового резервуара, не совершая при этом никаких других изменений состояния системы (вечный двигатель второго рода).

г) *Принцип Каратеодори.* Вблизи любого термически равновесного состояния термически однородной системы существует другое состояние, которое как угодно мало отличается от первого, но никогда не может быть достигнуто из него путем адиабатического перехода.

З а м е ч а н и е. Под термином «другие изменения» подразумеваются такие изменения системы, которые сохраняются после завершения процесса. В формулировке «в» существенно условие цикличности машины. Действительно, при изотермическом расширении идеального газа все тепло, взятое от теплового резервуара, можно преобразовать в работу. Однако такой процесс не может быть периодическим. Очевидно, что формулировки «б») и «в») эквивалентны. В задаче 1 будет доказана эквивалентность формулировок «а») и «б»). Несколько сложнее (см. задачу 30) доказывалась эквивалентность формулировки «г») формулировкам «а») и «б»).

§ 4. Коэффициент полезного действия общего цикла Карно

Общий цикл Карно. Хотя можно предложить ряд обобщений несколько узкого определения цикла Карно, приведенного в § 2, мы будем под обобщенным циклом Карно подразумевать цикл, совершаемый тепловой машиной, которая поглощает тепло Q_1 и Q_2 от двух тепловых резервуаров R_1 и R_2 и совершает работу $A = Q_1 + Q_2$ над окружающей средой (фиг. 20). Следовательно, цикл Карно состоит из двух изотермических процессов и двух адиабатических процессов. Если все эти процессы обратимые, мы имеем *обратимый цикл Карно*.

Коэффициент полезного действия. Если R_1 является горячим резервуаром, а R_2 — холодным резервуаром, то $Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$, $A = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|$, а к. п. д. η имеет вид

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}; \quad (2.2)$$

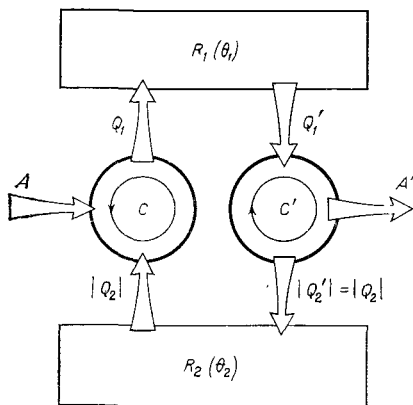
следовательно,

$$1 - \eta = \frac{|Q_2|}{Q_1}. \quad (2.3)$$

Принцип Карно. К. п. д. η обратимого цикла Карно, действующего между тепловыми резервуарами R_1 и R_2 , однозначно определяется температурами θ_1 и θ_2 тепловых резервуаров и не

зависит от рабочего вещества. Более того, к. п. д. η' любого необратимого цикла Карно, действующего между теми же самыми тепловыми резервуарами, меньше η , т. е.

$$\eta = \eta(\theta_1, \theta_2), \quad \eta > \eta'. \quad (2.4)$$



Ф и г. 21.

и совершается работа $A' = Q'_1 - |Q'_2|$. Если цикл C производить в обратном направлении (фиг. 21), то в результате выполнения обоих циклов поглощается тепло $Q'_1 - Q_1$ из резервуара R_1 и совершается работа

$$A' - A = Q'_1 - |Q'_2| - (Q_1 - |Q_2|) = Q'_1 - Q_1.$$

Согласно принципу Томсона, при этом должно выполняться неравенство

$$A' - A \leq 0 \quad \text{или} \quad Q'_1 \leq Q_1.$$

Следовательно,

$$\eta' = 1 - \frac{|Q_2|}{Q'_1} \leq 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = \eta.$$

Если цикл C' является обратимым, то циклы C и C' можно заставить действовать в противоположных направлениях ¹⁾, откуда будет следовать, что $\eta' \geq \eta$, а поэтому $\eta = \eta'$.

¹⁾ Если циклы C и C' обратимы на каждой своей стадии, то они могут осуществляться в обратном направлении. Если же эти циклы обратимы в широком смысле слова, то возможно, что их нельзя производить в обратном направлении. Однако можно указать такие процессы $\bar{C}$ и $\bar{C}'$, которые приводят к противоположному эффекту для каждого цикла. Таким образом, мы приходим к прежнему результату.

§ 5. Абсолютная температура

Отношение абсолютных температур T_1 и T_2 тепловых резервуаров R_1 (θ_1) и R_2 (θ_2) определяется соотношением

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \eta(\theta_1, \theta_2), \quad (2.5)$$

где η — к. п. д. обратимого цикла Карно, действующего между двумя тепловыми резервуарами. Согласно соотношению (2.1), температура, показываемая идеальным газовым термометром, совпадает с абсолютной температурой. Чтобы однозначно определить абсолютную температурную шкалу, необходимо задать значение температуры в некоторой опорной точке. Когда в качестве такой точки выбрана тройная точка

$$T_{\text{тройной точки воды}} = 273,16^\circ\text{K},$$

то шкала называется температурной шкалой Кельвина. В дальнейшем мы всюду, за исключением особо оговоренных случаев, будем пользоваться абсолютной температурной шкалой.

ОТСТУПЛЕНИЕ 4

Абсолютная температура. Абсолютной температурной шкалой называют температурную шкалу, которая определяется термодинамическим методом таким образом, что она не зависит от выбора термометрического вещества. Нулевая точка этой шкалы определяется как наинизшая термодинамически возможная температура. Абсолютная шкала температуры, которая используется в теплофизике в настоящее время, была введена лордом Кельвином (Вильямом Томсоном) в 1848 г. и поэтому называется также шкалой Кельвина.

Для однозначного определения шкалы мы можем воспользоваться любым из следующих двух способов. Первый из них основан на использовании двух фиксированных точек, лежащих выше нуля, причем разности температур, отвечающих этим точкам, приписывается определенное значение. Другой способ заключается в использовании одной фиксированной точки, которой приписывается определенное численное значение температуры. До недавнего времени калибровка температурной шкалы Кельвина производилась по двум фиксированным точкам: точке плавления льда $T_0^\circ\text{K}$ и точке кипения $T_0 + 100^\circ\text{K}$ чистой воды при давлении в одну стандартную атмосферу ($101\,325$ ньютон/м²). Величину T_0 можно измерить с помощью газового термометра. При низких давлениях уравнение состояния реального газа можно записать в виде

$$pV = \alpha + \kappa p.$$

Измерим величины p , V , α и κ в двух вышеупомянутых фиксированных точках. Полагая α равным nRT , находим

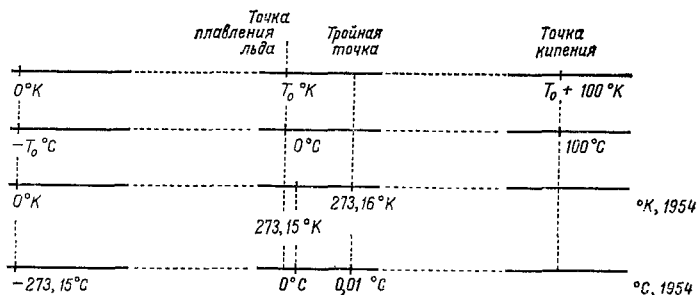
$$T_0 = \frac{100\alpha_0}{\alpha_{100} - \alpha_0}.$$

Полагая $T_0 = 0$, получаем термодинамическую температурную шкалу Цельсия. Отсюда следует, что $-T_0$ °C является абсолютным нулем при измерении в этой температурной шкале.

Точные исследования в области газовой термометрии, проведенные французским ученым Шаппюи (P. Chappuis) между 1887 и 1917 гг., дали значение T_0 , лежащее между 273,048 и 273,123. Под влиянием этой работы к 1942 г. было проведено более 100 определений значения T_0 . Среди них отметим высокую точность результатов Хойзе (W. Heuse) и Отто (J. Otto) в Германии, Кеезома (W. H. Keesom) и др. в Нидерландах, Битти (J. A. Beattie) и др. в США и Киносита (M. Kinoshita) и Оиси (J. Oishi) в Японии. Найденные ими значения лежат между 273,149 и 273,174.

Учитывая эти результаты, а также то обстоятельство, что значение тройной точки чистой воды очень близко к 0,0100° C, Десятая генеральная конференция мер и весов в 1954 г. постановила считать тройную точку воды фиксированной точкой, которой соответствует температура 273,16. Эта конференция также заново определила термодинамическую температурную шкалу Цельсия следующим образом: $t^\circ \text{C} = T - 273,15$, где T — значение абсолютной температуры, установленное конференцией. Нуль новой термодинамической температуры Цельсия отличается от точки плавления льда примерно на 0,0001°.

Для обычных целей различием между новым и старым определением шкалы можно полностью пренебречь. Однако в тех случаях, когда абсолютная величина температуры должна быть определена с точностью $\sim 10^{-4}$ град, необходимо учитывать эту разницу.



З а м е ч а н и е. Из определения (2.5) следует, что соотношение

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (2.6)$$

справедливо для любого обратимого цикла Карно, так же как и соотношение (2.1). Для того чтобы определение (2.5) было возможно, необходимо доказать, что

$$1 - \eta(\theta_1, \theta_2) = f(\theta_1, \theta_2), \quad (2.7)$$

где

$$f(\theta_1, \theta_2) = \frac{g(\theta_1)}{g(\theta_2)}. \quad (2.8)$$

Убедившись в справедливости соотношения (2.8), мы сможем с помощью равенства $T(\theta) = Cg(\theta)$, где C — постоянная, связать температуру θ с абсолютной температурной шкалой T .

Доказательство соотношения (2.8). Рассмотрим три цикла Карно C_{12} , C_{23} и C_{13} , изображенных на фиг. 22. Каждый из этих циклов действует между двумя из трех резервуаров R_1 , R_2 и R_3 . На фиг. 22 введены обозначения количеств тепла, получаемых из каждого теплового резервуара, и работы, совершаемой над термостатом.

Из первого закона термодинамики следует, что

$$A_{12} = Q_1 - Q_2, \quad A_{23} = Q_2 - Q_3,$$

$$A_{13} = Q_1 - Q_3.$$

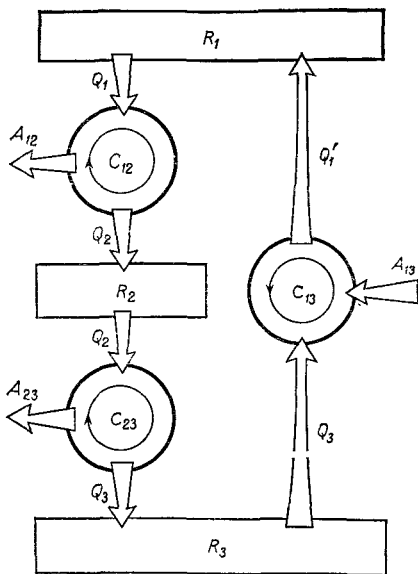
Согласно фиг. 22, цикл C_{13} является холодильным. Очевидно, что

$$Q_1 - Q'_1 = A_{12} + A_{23} - A_{13} = 0,$$

так как если $Q_1 - Q'_1 > 0$, то полная работа будет совершаться только за счет охлаждения резервуара R_1 , что противоречит принципу Томсона. Если же $Q_1 - Q'_1 < 0$, то, обратив систему, мы получаем такое же противоречие принципу Томсона. Следовательно, должно иметь место равенство $Q_1 = Q'_1$. Отсюда вытекает соотношение

$$f(\theta_1, \theta_3) = \frac{Q_3}{Q_1} = \frac{Q_2}{Q_1} \frac{Q_3}{Q_2} = f(\theta_1, \theta_2) f(\theta_2, \theta_3).$$

Решение этого уравнения имеет форму (2.8).



Ф и г. 22.

ОТСТУПЛЕНИЕ 5

Международная практическая температурная шкала. Теоретически для калибровки всей температурной шкалы Кельвина достаточно располагать определением температуры тройной точки чистой воды ($273,16^\circ \text{K}$). Однако с практической точки зрения термодинамические способы, необходимые для точного измерения температуры, слишком трудоемки, поэтому нужны практические стандарты, которые позволяли бы сравнительно легко производить достаточно точное определение температуры. Такой стандарт был установлен Седьмой

генеральной конференцией мер и весов в 1927 г. и усовершенствован в 1948 и 1960 гг. Определяемая им шкала температур известна под названием Международной практической температурной шкалы. Температура, измеренная с помощью этой шкалы, выражается в градусах Цельсия и обозначается $^{\circ}\text{C}$ (Int. 1948). Иногда мы будем обозначать ее $t_{\text{межд}}$. Международная практическая температура Кельвина $T_{\text{межд}}$ определяется соотношением $T_{\text{межд}} = t_{\text{межд}} + 273,16$ и обозначается $T^{\circ}\text{K}$ (Int. 1948)¹⁾.

Международная практическая температурная шкала 1948 г. основана на шести фиксированных значениях температуры; кроме того, в ней используется метод интерполяции в четырех интервалах температур. Ниже приводятся фиксированные значения температур:

Точка кипения кислорода	$-182,97^{\circ}\text{C}$ (Int. 1948)
Тройная точка воды	0,01
Точка кипения воды	100
Точка кипения серы	444,6
Точка затвердевания серебра	960,8
Точка затвердевания золота	1063

Вместо точки кипения серы можно использовать точку затвердевания цинка ($419,505^{\circ}\text{C}$). Все эти величины, за исключением тройной точки воды, берутся при давлении в одну стандартную атмосферу.

Для определения всего диапазона температур используется следующий интерполяционный метод:

а) Интервал $0-630,5^{\circ}\text{C}$ (точка затвердевания сурьмы). Температура $t^{\circ}\text{C}$ (Int. 1948) определяется соотношением

$$R_t = R_0 (1 + At + Bt^2),$$

где R_t — электрическое сопротивление платиновой проволоки, которая используется в качестве стандартного термометра сопротивления при температуре t . Величины R_0 , A и B должны определяться из значений R_t в тройной точке воды, точке кипения воды и точке кипения серы.

б) Интервал $-182,97^{\circ}\text{C}$ (точка кипения кислорода) — 0° . Температура t определяется соотношением

$$R_t = R_0 [1 + At + Bt^2 + C(t - 100)t^3],$$

где R_0 , A и B имеют то же значение, что и в интервале «а», а постоянная C определяется из значения R_t в точке кипения кислорода.

в) Интервал $630,5-1063^{\circ}\text{C}$ (точка затвердевания золота). Температура t определяется соотношением

$$E = a + bt + ct^2,$$

где E — э. д. с. платино-платинородиевой термопары, у которой один контакт поддерживается при 0°C , а другой — при температуре t . Константы a , b и c определяются из значений E при $630,5^{\circ}\text{C}$, в точке затвердевания серебра и точке затвердевания золота.

г) Выше 1063°C (точка затвердевания золота). Температура t определяется соотношением

$$\frac{J_t}{J_{\text{Au}}} = \frac{\exp [C_2/\lambda (t_{\text{Au}} + T_0)] - 1}{\exp [C_2/\lambda (t + T_0)] - 1},$$

¹⁾ В отечественной литературе иногда пользуются обозначениями $^{\circ}\text{C}$ (МПТШ 1948) и $T^{\circ}\text{K}$ (МПТШ 1948). — *Прим. перев.*

где J_t и J_{Au} — спектральная интенсивность излучения на длине волны λ черного тела, имеющего соответственно температуру t и t_{Au} (точка затвердевания золота), $T_0 = 273,16$, $C_2 = 0,01438$ м·град, а длина волны λ выражена в метрах.

Детальное описание других экспериментальных условий приводится в книге [1].

В качестве вспомогательных стандартов в добавление к шести вышеназванным точкам рекомендуется еще около двадцати фиксированных точек: точка затвердевания углекислого газа ($-78,5^\circ \text{C}$), точка затвердевания ртути ($-38,87^\circ \text{C}$), точка плавления вольфрама (3380°C) и т. д. — все при давлении в одну атмосферу.

Ниже точки кипения кислорода у нас еще нет международного стандарта. Однако экспериментаторы, работающие при очень низких температурах, пользуются температурной шкалой, основанной на уравнении давления паров He^4 и He^3 .

Определение практической шкалы было проделано очень тщательно, поэтому она с очень высокой степенью точности дает приближение к абсолютной температурной шкале 1954 г. Однако в принципе в любой точке эти шкалы могут отличаться друг от друга. Проведенное в США их сравнение дало для точки кипения воды $99,994^\circ \text{C}$ (термодинамическая шкала 1954 г.), в то время как в Международной практической шкале она равна 100°C (Int. 1948).

§ 6. Неравенство Клаузиуса для произвольного цикла

Если система совершает циклический процесс, при котором она находится в контакте с термостатом и поглощает теплоту Q_i ($i = 1, 2, \dots, n$) из теплового резервуара R_i с температурой $T_i^{(e)}$, то справедливо неравенство

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i^{(e)}} \leq 0. \quad (2.9)$$

Суммирование можно заменить интегрированием, если изменение состояния происходит непрерывно. Тогда (2.9) принимает вид

$$\oint \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq 0. \quad (2.10)$$

Доказательство. Введем вспомогательные источники тепла R_0 (с температурой T_0) и циклы Карно $C_1, C_2, \dots, C_n$. Цикл C_i действует между R_0 и i -м тепловым резервуаром R_i . Пусть Q_i' — теплота, поглощенная циклом C_i от R_0 , а A_i' — работа, совершаемая окружающей средой, когда цикл C_i действует таким образом, что передает резервуару R_i теплоту Q_i . С помощью (2.5) получаем

$$Q_i' = Q_i \frac{T_0}{T_i^{(e)}} \quad \text{и} \quad A_i' = Q_i - Q_i' = Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i^{(e)}} \right).$$

Пусть теперь исходный цикл и вспомогательные циклы $C_1, \dots, C_n$ действуют вместе, тогда резервуары $R_1, \dots, R_n$ не будут ни получать, ни отдавать тепло, поэтому окончательным результатом будет поглощение тепла $(Q'_1 + \dots + Q'_n)$ из теплового резервуара R_0 и совершение работы

$$\sum Q_i - \sum A_i = T_0 \sum \frac{Q_i}{T_i^{(e)}}$$

над термостатом.

Согласно принципу Томсона, эта величина должна быть равна нулю или отрицательна. Таким образом, неравенство (2.9) доказано. Равенство будет иметь место только для обратимого цикла, так как тогда процесс может совершаться в обратном направлении.

§ 7. Энтропия

Определение. Пусть некоторое термически равновесное состояние α_0 выбрано в качестве исходного состояния рассматриваемой системы. Энтропия $S(\alpha)$ системы в другом равновесном состоянии α определяется соотношением

$$S(\alpha) - \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d'Q}{T}, \quad (2.11)$$

где интегрирование проводится вдоль любого квазистатического процесса, связывающего состояния α и α_0 , $d'Q$ — количество тепла, поглощенное системой при температуре T за бесконечно малую часть всего процесса. В дифференциальной форме это определение принимает вид

$$dS = \frac{d'Q}{T}. \quad (2.12)$$

Согласно первому закону термодинамики (1.5), это определение можно переписать в следующей форме:

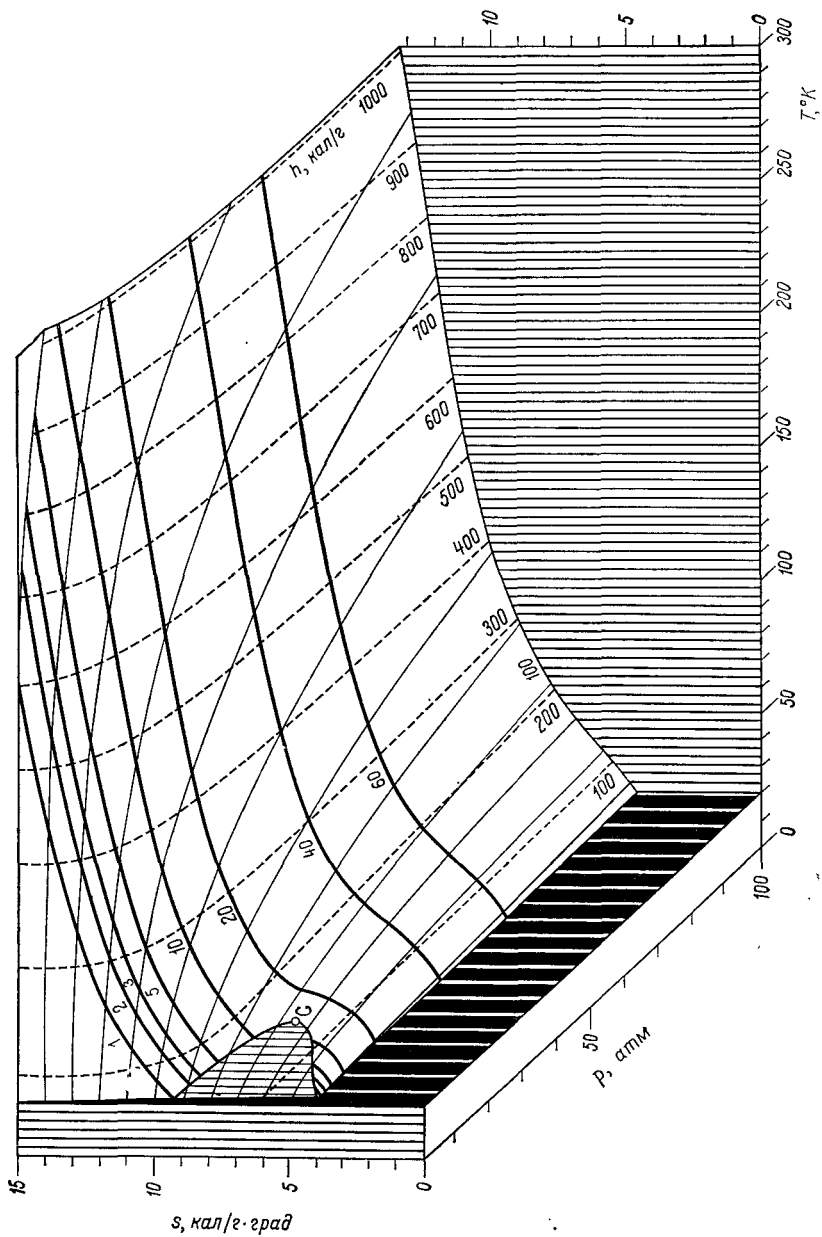
$$dS = \frac{1}{T} (dU - d'A - d'Z). \quad (2.13)$$

Если воспользоваться соотношениями (1.7а) и (1.7б), то (2.13) переходит в соотношение Гиббса

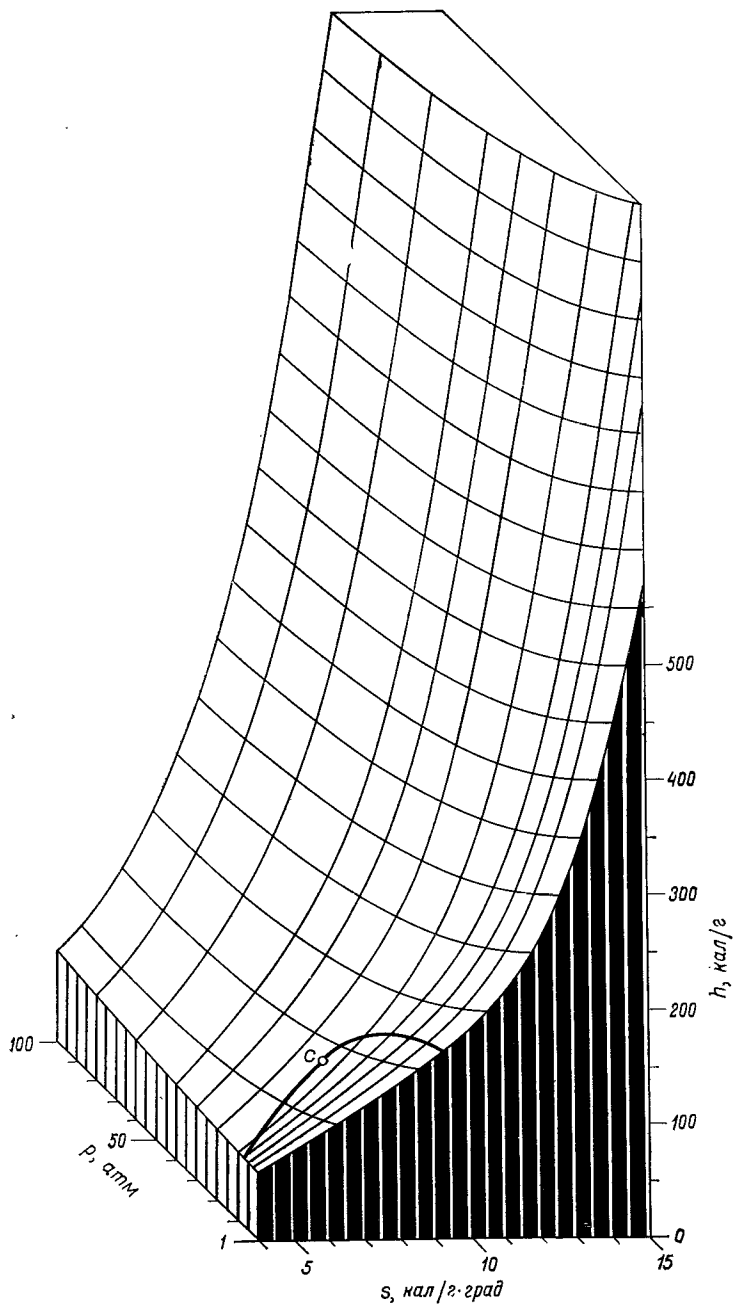
$$dU = T dS - p dV + \sum_i X_i dx_i + \sum_j \mu_j dN_j. \quad (2.14)$$

Это фундаментальное уравнение объединяет первый и второй законы термодинамики. Уравнение (2.14) имеет вид пфаффовы формы

$$dU = \sum_i y_i dY_i \quad (2.15)$$



Ф и г. 23. Энтропия водорода.



Ф и г. 24. Энтальпия водорода.

(где $y_1 = T$, $y_2 = -p$, $y_3 = X_1$, . . . , $Y_1 = S$, $Y_2 = V$, $Y_3 = x_1$, . . .). Для замкнутой системы, у которой происходит только изменение объема, уравнение (2.14) переходит в

$$dU = TdS - pdV. \quad (2.16)$$

Энтропия. Функция состояния. Пусть L и L' представляют собой два квазистатических процесса, связывающих состояния α_0 и α . Применяя к обратимому циклу $\alpha_0(L)\alpha(L')\alpha_0$ соотношения (2.10), получаем

$$\int_{\alpha_0(L)}^{\alpha} \frac{d'Q}{T} + \int_{\alpha(L')}^{\alpha_0} \frac{d'Q}{T} = 0.$$

Как известно, это означает, что интеграл

$$\int_{\alpha_0(L)}^{\alpha} \frac{d'Q}{T} = \int_{\alpha_0(L')}^{\alpha} \frac{d'Q}{T}$$

определяется состояниями α_0 и α и не зависит от L и L' . Следовательно, если состояние α_0 фиксировано, то этот интеграл, или $S(\alpha)$, является функцией состояния, определяемой однозначно для заданного состояния α .

З а м е ч а н и е. Как указывалось в гл. 1, § 6, $d'Q$, $d'A$ и $d'Z$ не являются полными дифференциалами, а зависят от процесса, связывающего два состояния. В отличие от них величина $d'Q/T$ является полным дифференциалом для квазистатического процесса и равна бесконечно малому изменению функции состояния S . Другими словами, T^{-1} является *интегрирующим множителем* для $d'Q$.

На фиг. 23 изображена энтропия газообразного водорода как функция температуры и давления, а на фиг. 24 — энтальпия газообразного водорода как функция давления и энтропии. Отметим, что во втором из этих случаев энтропия обычно рассматривается как независимая переменная (см. гл. 3, § 1).

§ 8. Аддитивность энтропии

Почти очевидно, что энтропия представляет собой экстенсивную величину. Для однородной термически равновесной системы энтропия пропорциональна массе или объему, так как при переходе системы из исходного в рассматриваемое термодинамическое состояние количество тепла, поглощаемое на каждой стадии процесса, пропорционально массе.

Термодинамическое состояние в общем смысле является локально равновесным состоянием. Пусть система состоит из термически равновесных подсистем. В этом случае естественно обобщить введенное выше определение энтропии и считать, что энтропия системы равна сумме энтропий подсистем. Это значит, что полная энтропия имеет вид

$$S = S_A(\alpha) + S_B(\beta) + \dots, \quad (2.17)$$

где части системы $A, B, \dots$ находятся в состояниях $\alpha, \beta, \dots$ с энтропиями, равными соответственно $S_A(\alpha), S_B(\beta), \dots$. Выражение (2.17) и является обобщением понятия энтропии на случай общего термодинамического состояния.

§ 9. Общая формулировка второго закона термодинамики

Для процесса перехода рассматриваемой системы из термодинамического состояния α' в другое состояние α'' справедливы следующие соотношения:

второй закон термодинамики

$$\int_{\alpha'(L)}^{\alpha''} \sum \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq \Delta S, \text{ где } \Delta S = S(\alpha'') - S(\alpha'); \quad (2.18)$$

первый закон термодинамики

$$\int_{\alpha'(L)}^{\alpha''} \sum d'Q = \Delta U - A - Z, \text{ где } \Delta U = U(\alpha'') - U(\alpha'). \quad (2.19)$$

Здесь $d'Q$ — бесконечно малое количество тепла, полученное различными частями системы от термостата (с температурой $T^{(e)}$), $\sum$ означает суммирование по различным частям системы, а интегрирование проводится вдоль траектории процесса L . Равенство имеет место только в том случае, когда процесс L обратимый. Для инфинитезимального процесса соотношение (2.18) принимает вид

$$\frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq dS. \quad (2.20)$$

Если температура системы однородна, то можно считать, что термостат имеет температуру, очень близкую к температуре системы. Тогда температуру $T^{(e)}$ можно заменить температурой T системы, после чего соотношение (2.20) переходит в

$$d'Q \leq TdS, \quad (2.21)$$

или

$$dU - TdS \leq d'A + d'Z. \quad (2.21a)$$

Доказательство. Рассмотрим квазистатический процесс R перехода из состояния α' в α'' и применим неравенство (2.9) к циклу $\alpha'(L)\alpha''(R)\alpha'$ (фиг. 25). Тогда

$$\int_{\alpha'(L)}^{\alpha''} \frac{d'Q}{T^{(e)}} + \int_{\alpha''(R)}^{\alpha'} \frac{d'Q}{T} \leq 0,$$

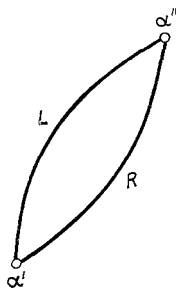
откуда

$$\int_{\alpha'(L)}^{\alpha''} \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq S(\alpha'') - S(\alpha').$$

Соотношение (2.20) является дифференциальной формой соотношения (2.18). Если температура системы однородна, то теплообмен происходит при той же температуре, поэтому мы можем считать, что $T^{(e)} = T$, т. е. перейти от (2.20) к (2.21). Неравенство (2.21а) получается с помощью первого закона термодинамики (1.5). Укажем, что в неравенства (2.21) и (2.21а) входят только переменные рассматриваемой системы.

§ 10. Направление реальных процессов

Процесс L перехода между состояниями α' и α'' данной системы не может быть реализован, если при этом будет нарушаться неравенство (2.18). Это означает, что в том случае, когда на систему наложены некоторые ограничения, ее состояние может меняться только таким образом, чтобы выполнялось неравенство (2.18) при этих ограничениях. Если ни одно из возможных изменений не удовлетворяет неравенству (2.18), то никакие изменения не могут осуществиться и система останется в равновесии. Следовательно, неравенство (2.18) представляет собой условие возможности изменения состояния или условие равновесия при различных ограничениях. Эти условия указаны в приводимой ниже (см. следующую стр.) таблице, в которой A — работа, совершаемая над системой,



Ф и г. 25.

$$F = U - TS \quad (2.22)$$

— свободная энергия Гельмгольца,

$$G = F + pV = H - TS \quad (2.23)$$

— свободная энергия Гиббса (термодинамический потенциал) (см. гл. 3).

Ограничения	Направление изменения	Условие равновесия
а) Общая адиабатическая система: $Q=0$ а ₁) Изолированная система: $Q=0, A=0, Z=0, \Delta M=0^*$	$\Delta S \geq 0$ $(\Delta S)_{U, V, M} \geq 0$	$S = \max$ $S = \max$
б) Постоянная энтропия: $\Delta S=0$ б ₁) Замкнутая система, работа не производится: $\Delta S = \Delta M = A = 0$	$\Delta U \leq A + Z$ $\Delta U \leq 0$	$U = \min$
в) Замкнутая система, температура постоянна: $\Delta M=0, \Delta T=0$ в ₁) Замкнутая система, изотермический цикл: $\Delta M=0, \Delta T=0$ в ₂) Замкнутая система, температура и объем постоянны: $\Delta M = \Delta T = \Delta V = 0$ в ₃) Замкнутая система, температура и давление постоянны: $\Delta M = \Delta T = \Delta p = 0$	$\Delta F \leq A$ $0 \leq A$ $\Delta F \leq 0$ $\Delta G \leq 0$	$F = \min$ $G = \min$

* Условие $\Delta M = 0$ означает, что не происходит обмена веществом.

З а м е ч а н и е. В случае «а» левая часть соотношения (2.18) обращается в нуль, следовательно, неравенство $\Delta S \geq 0$ является условием допустимости изменения. Конечно, его можно применять и для замкнутой системы (*принцип возрастания энтропии*). Условие возможности процесса «б» с постоянной энтропией очевидно из соотношения (2.21а). Отметим, однако, что, говоря о постоянстве энтропии, мы имеем в виду только энтропию рассматриваемой системы, в то время как в общем необратимом процессе может также иметь место возрастание энтропии термостата. При изотермическом процессе «в» изменение энтропии ΔS_r теплового резервуара имеет вид

$$\Delta S_r = -\frac{Q}{T^{(e)}} = -\frac{Q}{T}$$

($T^{(e)} = T$). Так как принцип возрастания энтропии определяет полное изменение энтропии $\Delta S_t = \Delta S + \Delta S_r$ системы и теплового резервуара, то должно иметь место соотношение

$$\Delta S_t = \Delta S - \frac{Q}{T} \geq 0.$$

После подстановки $Q = \Delta U - A$ это неравенство переходит в

$$\Delta U - T\Delta S \leq A.$$

В соответствии с определением свободной энергии F это неравенство является условием для процесса «в». При постоянном давлении $A = -p\Delta V$, и это неравенство переходит в условие «в₃».

§ 11. Максимальная и минимальная работа

Принцип максимальной работы. Рассмотрим возможные процессы, которые могут иметь место в системе тел, не находящихся в термическом равновесии друг с другом. Работа, совершаемая в каком-либо из этих процессов над окружающей средой, максимальна, если процесс обратим.

Предположим, в частности, что термостат характеризуется температурой $T^{(e)}$, давлением $p^{(e)}$ и химическим потенциалом j -го компонента $\mu_j^{(e)}$. Пусть, далее, состояние системы меняется, чему соответствуют приращения ΔS , ΔU , ΔV и ΔM_j . Первый закон термодинамики (1.5) для этого случая принимает вид

$$Q = \Delta U + p^{(e)}\Delta V - \sum_j \mu_j^{(e)}\Delta M_j - W,$$

где W — дополнительная работа, совершаемая термостатом над системой кроме работы $-p^{(e)}\Delta V$, связанной с изменением объема. Из второго закона термодинамики (2.18) $Q \leq T^{(e)}\Delta S$ вытекают следующие теоремы:

а) $W_{\min} \equiv \Delta U - T^{(e)}\Delta S + p^{(e)}\Delta V - \sum_j \mu_j^{(e)}\Delta N_j \leq W. \quad (2.24)$

Рассмотрим случай, когда $W_{\min} > 0$. Тогда работа W , которую должен совершить термостат для осуществления этого перехода в системе, всегда будет не меньше минимальной работы $W_{\min}$. Работа W равна $W_{\min}$ только в случае обратимого изменения.

б) $W_{\max} \equiv -(\Delta U - T^{(e)}\Delta S + p^{(e)}\Delta V - \sum_j \mu_j^{(e)}\Delta N_j) \geq -W. \quad (2.25)$

Рассмотрим случай, когда $W_{\max} > 0$. Тогда работа, которую можно получить от системы при таком изменении — $W = |W| > 0$, не будет превышать максимальную работу $W_{\max}$. Работа $|W|$ будет равна $W_{\max}$ только для обратимого процесса.

ОТСТУПЛЕНИЕ 6

Аксиоматическое построение термодинамики. Современным физикам аксиоматическое построение физики, возможно, уже не кажется столь существенным. Действительно, сейчас физика в большей степени имеет дело с физическими фактами, чем с построениями формаль-

ной логики. В то же время не следует забывать, что систематическая формулировка теории иногда может быть очень полезна, позволяя ясно понять, какие факты являются наиболее существенными и какое место занимают логические выводы при построении физической теории. В конце XIX столетия, когда физика стала царицей точных наук, по крайней мере некоторые физики придерживались взгляда, что конечной целью теоретической физики является строгое аксиоматическое построение физических теорий. Такая точка зрения развивалась под очень сильным влиянием аксиоматического подхода, которого придерживались в то время почти все математики во главе с великим Давидом Гильбертом.

Из всех физических теорий термодинамика, по-видимому, лучше всех подходит для подобного аксиоматического построения, идеальным примером которого является евклидова геометрия. Действительно, даже в классической физике термодинамика занимает особое положение, выделяясь своим строго логическим построением, опирающимся на несколько фундаментальных законов. Эти законы являются абстракцией нашего опыта и принимаются за аксиомы. По своей простой структуре термодинамика напоминает геометрию.

Среди многочисленных попыток аксиоматического построения термодинамики наиболее известной и наиболее успешной, по-видимому, является теория Каратеодори [2]. Он заменил традиционное выражение для второго закона очень простым утверждением, которое приводилось в § 3. Это утверждение основывается на следующей математической теореме: пфаффовая форма

$$d'Q = X dx + Y dy + Z dz$$

имеет интегрирующий множитель в том и только в том случае, когда в любой окрестности точки P существует хотя бы одна точка P' , которая не может быть достигнута из точки P вдоль какой-либо кривой, лежащей на поверхности, определяемой условием $d'Q = 0$. Критический обзор теории Каратеодори, написанный доступно для студентов-физиков, содержится в старой статье Борна [3] (см. также [4]).

ПРИМЕРЫ

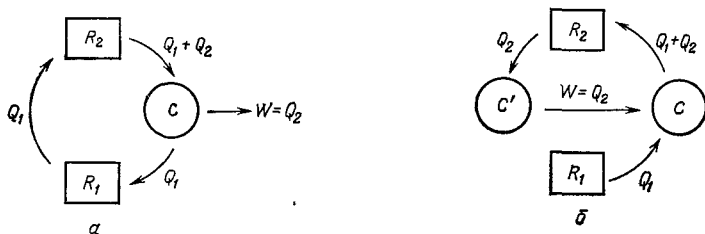
1. Вывести принцип Клаузиуса из принципа Томсона, а также принцип Томсона из принципа Клаузиуса.

РЕШЕНИЕ

Чтобы доказать, что принцип Клаузиуса можно вывести из принципа Томсона, достаточно доказать, что если принцип Клаузиуса нарушается, то принцип Томсона также нарушается. Принцип Клаузиуса будет нарушен, если от низкотемпературного теплового резервуара R_1 будет взято количество тепла Q_1 ($Q_1 > 0$) и передано более горячему тепловому резервуару R_2 без каких-либо других изменений системы. Предположим, что такой процесс возможен. Объединим его с циклом Карно C , действующим между двумя тепловыми резервуарами R_2 и R_1 . От резервуара R_2 берется тепло $Q_1 + Q_2$ (величина Q_2 также положительна), а резервуару R_1 передается тепло Q_1 , при этом производится работа, эквивалентная Q_2 (фиг. 26, а). Тогда суммарным результатом дей-

ствия двух процессов будет полное преобразование в работу количества тепла Q_2 , взятого от резервуара R_2 . Это является нарушением принципа Томсона.

Докажем теперь, что в случае нарушения принципа Томсона принцип Клаузиуса также нарушается. При нарушении принципа Томсона возможно, как указывалось выше, получить положительное количество тепла Q_2 ($Q_2 > 0$) от теплового резервуара R_2 и полностью преобразовать это тепло в работу (без других изменений системы). Объединим этот процесс с циклом Карно, при котором от холодного резервуара R_1 берется количество тепла



Ф и г. 26.

Q_1 (> 0) и резервуару R_2 передается тепло $Q_1 + Q_2$ (фиг. 26, б). При этих двух процессах не происходит никаких других изменений, кроме передачи тепла Q_1 от холодного резервуара R_1 к горячему резервуару R_2 . Это противоречит принципу Клаузиуса.

2. Показать, что внутренняя энергия вещества с уравнением состояния в форме $p = f(V) T$ не зависит от объема. Здесь p — давление, T — абсолютная температура, $f(V)$ — функция только от V .

РЕШЕНИЕ

В соответствии с (2.16) внутренняя энергия U и энтропия S удовлетворяют соотношениям

$$dS = \frac{1}{T} (dU + p dV), \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T}, \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (3)$$

Из уравнения $\partial^2 S / \partial T \partial V = \partial^2 S / \partial V \partial T$ (условие того, что dS

является полным дифференциалом) имеем

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial V} \right) + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \right).$$

Так как $\partial^2 U / \partial T \partial V = \partial^2 U / \partial V \partial T$, то

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T} \right)_V, \quad (4)$$

или

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p. \quad (5)$$

Подставим $p = f(V)T$; тогда правая часть соотношения (4) обращается в нуль, следовательно,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0,$$

т. е. U не зависит от V .

3. Внутренняя энергия u единицы объема газа является функцией только от T , а уравнение состояния газа имеет вид $p = u(T)/3$. Определить функциональную форму $u(T)$.

РЕШЕНИЕ

Рассмотрим газ, имеющий температуру T и заключенный в объеме V . Внутреннюю энергию U можно записать в форме

$$U = Vu(T). \quad (1)$$

Подставляя в соотношение (5) примера 2 соотношение (1) и уравнение состояния $p = u(T)/3$, получаем

$$u(T) = \frac{1}{3} T \frac{du(T)}{dT} - \frac{1}{3} u(T), \quad T \frac{du(T)}{dT} - 4u(T) = 0. \quad (2)$$

Интегрируя, находим

$$\ln u(T) - 4 \ln T = \text{const}, \quad u(T) = \text{const} \cdot T^4,$$

т. е. внутренняя энергия u пропорциональна четвертой степени температуры. (Таким газом является поле теплового излучения, т. е. газ квантов света — фотонов.)

4. Пусть цикл Карно действует между тепловыми резервуарами с температурами T_1 и $T_2 = T_1 - dT$, а рабочим веществом служит газ. Используя этот цикл, доказать следующее уравнение:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right],$$

где p — давление, V — объем и U — внутренняя энергия.

РЕШЕНИЕ

Пусть V_i — объем газа в состоянии i ($i = 1, 2, 3, 4$), Q_1 и Q_2 — количество тепла, поглощенного при изотермических процессах $1 \rightarrow 2$ и $3 \rightarrow 4$ (фиг. 27). Из первого закона термодинамики (2.19) следует

$$Q_1 = \int_1^2 \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV, \quad (1)$$

$$Q_1 + Q_2 = \int_1^2 p dV + \int_2^3 p dV + \int_3^4 p dV + \int_4^1 p dV. \quad (2)$$

Так как цикл Карно предполагается идеальным, справедливо соотношение (2.6)

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (3)$$

Поскольку разность температур $dT = T_1 - T_2$ бесконечно мала, мы можем считать $V_2 \approx V_3$ и $V_4 \approx V_1$ и отбросить в уравнении (2) второй и четвертый члены. Кроме того, разность давлений p в соответствующих точках (т. е. точках, отвечающих одинаковым значениям объема) изотерм $1 \rightarrow 2$ и $3 \rightarrow 4$ бесконечно мала и ее можно положить равной $(\partial p / \partial T)_V \times (T_2 - T_1) = -(\partial p / \partial T)_V dT$. При этом соотношение (2) принимает вид

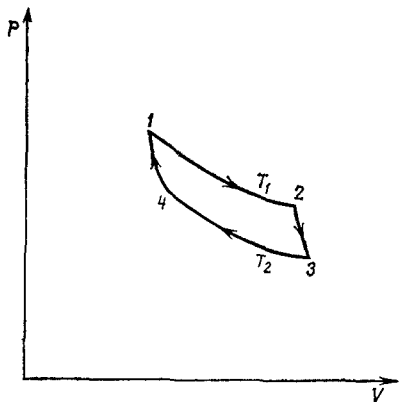
$$Q_1 + Q_2 = \int_1^2 p dV + \int_3^4 p dV = \int_1^2 p dV - \int_4^3 p dV = dT \int_1^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV. \quad (4)$$

Теперь соотношение (3) можно переписать в виде

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \frac{1}{T_2} (Q_1 + Q_2) - \frac{dT}{T_2^2} Q_1 = 0, \quad (5)$$

ИЛИ

$$Q_1 + Q_2 = \frac{dT}{T_2} Q_1. \quad (6)$$



Ф и г. 27.

Из соотношений (4), (6) и (1) находим

$$\int_1^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = \frac{1}{T_2} \int_1^2 \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (7)$$

Так как состоянием 2 может быть любая точка изотермы, проходящей через состояние 1, из соотношения (7) следует

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]. \quad (8)$$

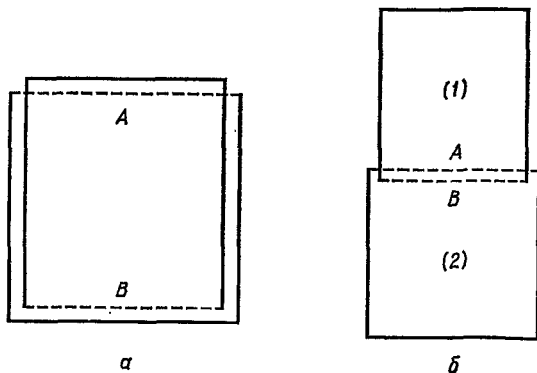
5. Происходит диффузионное смешение идеальных газов двух сортов, первоначально находившихся в двух сосудах и имевших одинаковые давления и температуры. Показать, что при этом энтропия возрастает на величину

$$\Delta S = -R \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right), \quad (1)$$

где n_1 и n_2 — число молей компонентов. Принять, что в процессе диффузии не происходит изменения давления и температуры, а парциальное давление каждого компонента смеси пропорционально молярной концентрации.

РЕШЕНИЕ

Вначале газы 1 и 2 занимали объемы $V_1 = n_1 RT/p$ и $V_2 = n_2 RT/p$ и были разделены перегородками. После устранения



Ф и г. 28.

перегородки они перемешиваются за счет диффузии. Вместо того чтобы обсуждать диффузионный процесс, сначала рассмотрим процесс, который обратимым образом разделяет смесь газов

в состоянии $(V = V_1 + V_2, T, p)$ на чистые газы, находящиеся в состояниях (V, T, p_1) и (V, T, p_2) . Такой процесс может быть реализован с помощью устройства, изображенного на фиг. 28. Контейнер объемом V состоит из двух контейнеров, причем полупроницаемая стенка B пропускает только частицы газа 2, в то время как полупроницаемая стенка A пропускает только частицы газа 1. Давление, которое оказывает на полупроницаемую перегородку не пропускаемый ею газ, равно его парциальному давлению. Отсюда следует, что при разделении двух контейнеров стенки контейнера с газом 1 испытывают парциальное давление p_1 , так что полная сила, действующая на контейнер, равна нулю. Следовательно, при адиабатическом процессе работа не совершается, и внутренняя энергия и температуры остаются неизменными. Соответственно не происходит и изменения энтропии. Чтобы вернуть газы в исходные состояния, разделенные газы изотермически сжимаются от объема V до объемов V_1 и V_2 соответственно. Интегрируя выражение $dS = d'Q/T = pdV/T = nRdV/V$, получаем приращение энтропии для каждого компонента

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1}{V}, \quad \Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_2}{V}. \quad (2)$$

Таким образом, сумма $\Delta S_1 + \Delta S_2$ представляет собой изменение энтропии при обратимом разделении смешанных газов. Следовательно, увеличение энтропии при диффузии должно быть равно

$$\begin{aligned} \Delta S &= -(\Delta S_1 + \Delta S_2) = -R \left(n_1 \ln \frac{V_1}{V} + n_2 \ln \frac{V_2}{V} \right) = \\ &= -R \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right). \end{aligned}$$

6. Показать, что для адиабатического изменения абсолютной температуры T магнетика, подчиняющегося закону Кюри $M = CH/T$ (M — намагниченность, H — магнитное поле, C — константа), справедливо соотношение

$$dT = \frac{CH}{C_H T} dH,$$

где C_H — теплоемкость на единицу объема при постоянном магнитном поле.

РЕШЕНИЕ

Обозначим внутреннюю энергию, энтропию и намагниченность на единицу объема соответственно через u , s и M (изменение объема не учитываем). Энтропия s является функцией от T и H ,

поэтому имеет место равенство

$$T ds = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_H dT + T \left(\frac{\partial s}{\partial H} \right)_T dH. \quad (1)$$

Согласно определению, $C_H = T(\partial s / \partial T)_H$. Кроме того, имеет место соотношение

$$\left(\frac{\partial s}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H, \quad (2)$$

которое доказывается следующим образом: из равенства $du = T ds + H dM$ вытекает

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_H &= T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_H + H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H, \\ \left(\frac{\partial u}{\partial H} \right)_T &= T \left(\frac{\partial s}{\partial H} \right)_T + H \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T. \end{aligned} \quad (3)$$

Продифференцируем первое из этих соотношений по H , а второе по T ; после этого, приравнявая их правые части, приходим к соотношению (2). Подставляя (2) в (1), с учетом определения C_H находим

$$T ds = C_H dT + T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH.$$

При адиабатических условиях ($ds = 0$) отсюда получается требуемое соотношение

$$dT = -\frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH = \frac{CH}{C_H T} dH.$$

7. Доказать, что если не происходит обмен веществом между системой и термостатом, то минимальная работа $dW_{\min}$ равна:

а) приращению свободной энергии dF при постоянных температуре и объеме;

б) приращению термодинамического потенциала Гиббса dG при постоянных температуре и давлении.

РЕШЕНИЕ

При изотермическом процессе температура системы равна температуре $T^{(e)}$ термостата, поэтому (2.24) принимает вид

$$dW_{\min} = dU - T ds + p^{(e)} dV = dF + p^{(e)} dV. \quad (1)$$

Здесь мы воспользовались определением свободной энергии (2.22). При постоянном объеме ($dV = 0$) соотношение (1) означает, что $dW_{\min} = dF$. Если давление системы постоянно и равно внешнему давлению $p^{(e)}$, то соотношение (1), согласно определению термодинамического потенциала Гиббса (2.23), дает $dW_{\min} = dG$.

ЗАДАЧИ

[А]

1. С помощью принципа Клаузиуса доказать неравенство Клаузиуса

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i^{(e)}} \leq 0. \quad (2.9)$$

2. Если система путем обратимого изотермического изменения возвращается в свое исходное состояние, то полное количество поглощенного тепла равно нулю и совершенная работа также равна нулю. Доказать это утверждение: а) с помощью неравенства Клаузиуса и б) непосредственно с помощью принципа Томсона.

3. Доказать, что пересечение двух квазистатических адиабат невозможно, так как это приводит к нарушению принципа Томсона.

4. Доказать, что к. п. д. тепловой машины η не может превышать $1 - (T_{\min}/T_{\max})$, где $T_{\max}$ — максимальная температура тепловых резервуаров, от которых тепловая машина получает тепло, а $T_{\min}$ — минимальная температура тепловых резервуаров, которым она передает тепло.

5. Доказать приводимые ниже выражения для к. п. д. следующих трех циклов (рабочим веществом является идеальный газ):

а) цикл Отто (фиг. 29, а)

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1},$$

б) цикл Джоуля (фиг. 29, б)

$$\eta = 1 - \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{(\gamma-1)/\gamma},$$

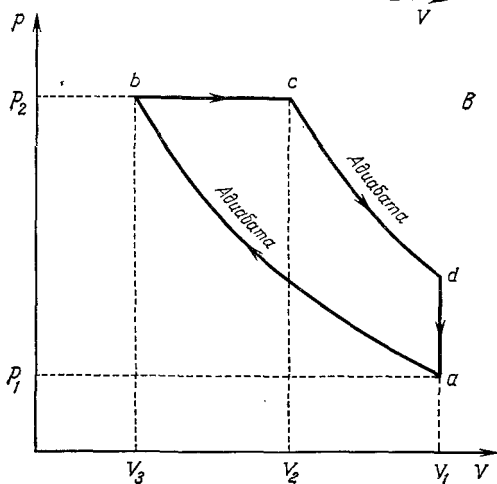
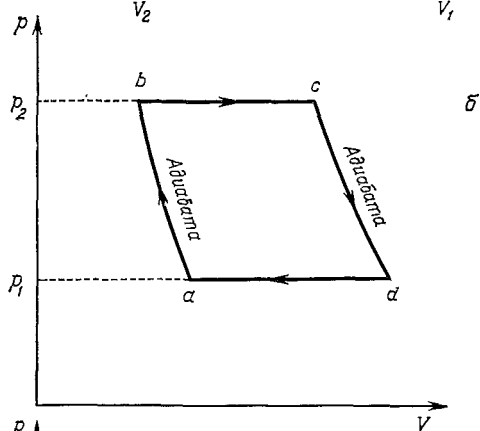
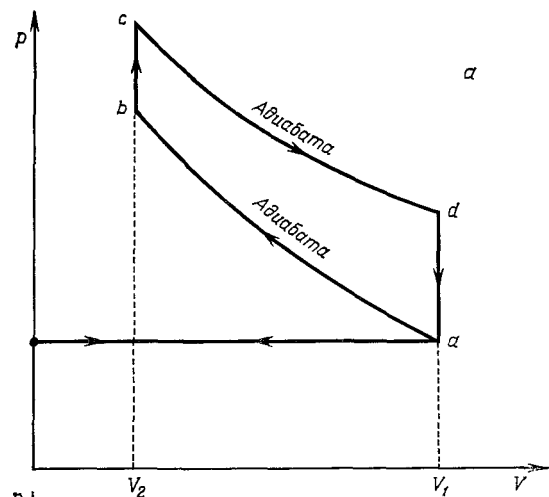
в) цикл Дизеля (фиг. 29, в)

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(V_2/V_1)^\gamma - (V_3/V_1)^\gamma}{(V_2/V_1) - (V_3/V_1)}.$$

При этом считать, что C_V , C_p и $C_p/C_V \equiv \gamma$ — константы.

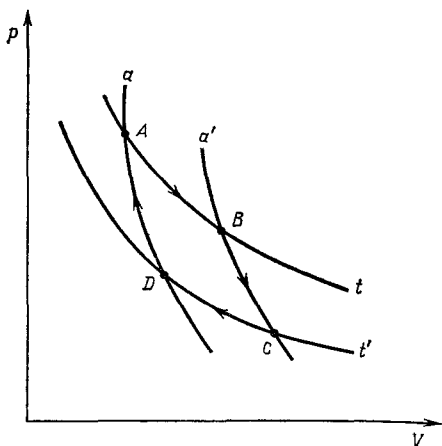
6. Пусть для некоторого вещества адиабаты a , a' и изотермы t , t' на p — V -диаграмме пересекаются в точках A , B , C , D (фиг. 30). Доказать, что при циклическом процессе $ABCD$ отношение количества тепла, поглощаемого при процессе AB , к количеству тепла, отдаваемого при процессе CD , определяется значениями t и t' и не зависит от выбора адиабат.

7. Вывести выражение для энтропии идеального газа для случая, когда удельная теплоемкость при постоянном объеме $C_V = C_V^0 = \text{const}$.

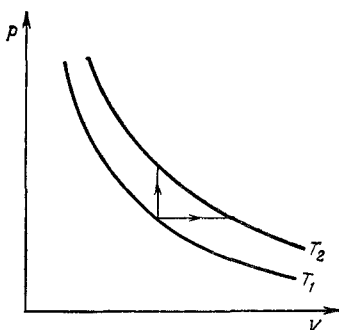


Φ ι γ. 29.

8. Идеальный газ адиабатически расширяется из объема V_1 в вакуум. Вычислить возрастание энтропии, если в конечном состоянии газ имеет объем V_2 , и показать, что процесс расширения является необратимым.



Ф и г. 30.



Ф и г. 31.

9. Рассмотреть возрастание энтропии при нагревании идеального газа от T_1 до T_2 : а) при постоянном давлении и б) при постоянном объеме (фиг. 31). Доказать, что в первом случае возрастание энтропии в γ раз больше, чем во втором случае, где γ — отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме.

10. Для некоторого газа экспериментально установлено, что произведение давления p и удельного объема v зависит только от температуры и что внутренняя энергия также зависит только от температуры. Что можно сказать относительно уравнения состояния такого газа с точки зрения термодинамики?

11. Для газа заданы соотношения: а) $pV = f(\theta)$ и б) $(\partial U / \partial V)_\theta = 0$. Показать, что $f(\theta)$ имеет смысл абсолютной температуры. Здесь θ — температура в некоторой произвольной температурной шкале, p — давление, V — объем и U — внутренняя энергия.

12. Вычислить плотность энтропии s поля излучения, используя следующие соотношения между плотностью энергии u , радиационным давлением p и абсолютной температурой T :

$$p = \frac{1}{3} u, \quad u = \sigma T^4 \quad (\sigma = \text{const}).$$

Изобразить также изотермы и адиабаты и рассмотреть цикл Карно для такого газа.

13. Известно, что внутренняя энергия парамагнетика не зависит от его намагниченности M . Доказать, что температура, определяемая обратной величиной магнитной восприимчивости этого материала $\theta = 1/\chi$ ($\chi = M/H$), пропорциональна абсолютной температуре.

14. а) Доказать, что отношение адиабатической сжимаемости к изотермической сжимаемости равно отношению теплоемкости при постоянном объеме к теплоемкости при постоянном давлении. (Указание. Эта задача уже была рассмотрена в гл. 1, пример 7, но здесь мы используем понятие энтропии. Другой подход см. в гл. 3, решение задачи 5.)

б) Доказать, что отношение адиабатической магнитной восприимчивости к изотермической магнитной восприимчивости равно отношению теплоемкости при постоянной намагниченности к теплоемкости при постоянном магнитном поле.

15. Доказать следующие соотношения:

$$\text{а) } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p.$$

(Указание: dU — полный дифференциал.)

$$\text{б) } \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V.$$

(Указание: dS и dH — полные дифференциалы.)

16. Доказать следующие соотношения:

$$\text{а) } \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T}, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T};$$

$$\text{б) } \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} = T \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v}, \quad \frac{\partial^2 h}{\partial T \partial p} = T \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial p};$$

$$\text{в) } \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (\text{соотношения Максвелла}),$$

где u , h и s — соответственно энергия, энтальпия и энтропия единицы массы, а c_v и c_p — удельные теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении.

17. Доказать следующие соотношения:

$$\text{а) } c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{\alpha^2 v T}{\beta},$$

где

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \quad \beta = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T;$$

$$\text{б) } \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p, \quad \left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v.$$

18. Вычислить изменение энтропии, свободной энергии и термодинамического потенциала Гиббса при сжатии 1 моль идеального газа от 1 до 100 атм при 20° С.

19. При 25° С объем воды V определяется выражением

$$V = 18,066 - 0,000715 p + 0,000000046 p^2 \text{ см}^3/\text{моль}$$

для давлений p от 0 до 1000 атм, а

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0,0045 + 0,0000014 p \text{ см}^3/\text{град} \cdot \text{моль}.$$

Определить работу, необходимую для сжатия 1 моль воды от 1 до 1000 атм при 25° С и найти возрастание ее внутренней энергии.

20. Теплота плавления льда при 1 атм и 0° С равна $\Delta H = 1436,3 \text{ кал/моль}$, а теплота испарения при 1 атм и 100° С $\Delta H = 9717,1 \text{ кал/моль}$. Считая, что средняя теплоемкость воды при 1 атм между 0 и 100° С равна $18,046 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$, вычислить разность между энтропией 1 моль льда при 1 атм и 0° С и энтропией 1 моль пара при 1 атм и 100° С.

21. Теплоемкость некоторого вещества массой M в твердом состоянии равна c_s , а в жидком состоянии c_l . При переходе из твердого состояния в жидкое, происходящем при температуре T_0 , поглощается скрытая теплота Q_0 . Полагая, что все удельные теплоемкости не зависят от температуры, вычислить приращение энтропии этого вещества при температуре $T_1 (< T_0)$ в переохлажденном жидком состоянии по сравнению с твердым состоянием при той же температуре. (Считать, что удельная теплоемкость переохлажденной жидкости также равна c_l .)

22. Пусть для некоторого твердого тела экспериментально найдено, что при температуре T в интервале давлений $p_A \leq p \leq p_B$ имеет место следующая зависимость:

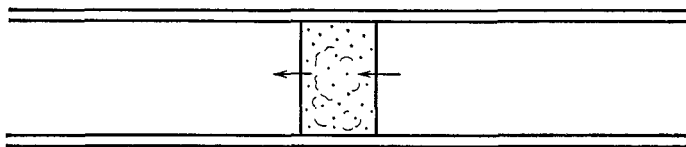
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = a + bp + cp^2.$$

Насколько возрастет энтропия при сжатии тела от давления p_A до p_B при постоянной температуре T ?

23. Выразить коэффициент $\bar{V}(\partial T/\partial V)_S$, определяющий изменение температуры при квазистатическом адиабатическом расширении газа, через величины, которые могут быть найдены из уравнения состояния.

24. В эксперименте Джоуля — Томсона газ, заключенный в трубку с адиабатическими стенками, протекает при стационарных условиях через пористую перегородку из области с высоким давлением в область низкого давления, причем давления по обе стороны пористой перегородки поддерживаются постоянными

(фиг. 32). В результате этого температуры по обе стороны перегородки различны. Доказать, что в этом эксперименте энтальпия остается постоянной, и выразить через C_p и $(\partial V/\partial T)_p$ величину $(\partial T/\partial p)_H$, определяющую изменение температуры (коэффициент Джоуля — Томсона). Кроме того, для тех случаев, когда в достаточно хорошем приближении уравнение состояния можно записать в виде $pV = RT + B(T)p$, выразить коэффициент Джоуля — Томсона через B .



Ф и г. 32.

25. Гей-Люссак произвел измерения изменения температуры газа, испытывающего свободное расширение в вакуум. Записать уравнение, определяющее изменение температуры dT при свободном расширении газа от объема V до $V + dV$.

26. Магнитная восприимчивость парамагнитного вещества подчиняется закону Кюри $\chi = C/T$ (C — константа), а внутренняя энергия определяется выражением $U = aT^4$ (a — положительная константа).

а) Найти теплоту намагничивания, когда поле возрастает от 0 до H_1 , а температура сохраняет постоянное значение T_1 .

б) Как меняется температура при адиабатическом размагничивании, т. е. при адиабатическом уменьшении поля от H_1 до 0?

27. В результате измерений установлено, что в некоторой области температур намагниченность M парамагнитного тела зависит только от отношения H/T , т. е. $M = f(H/T)$. Доказать, что внутренняя энергия не зависит от M , и найти функциональную форму энтропии S .

28. Рассмотреть все возможные процессы, с помощью которых тело с теплоемкостью C может охладиться путем отдачи тепла от температуры T_1 до температуры T_0 ($T_0 < T_1$) теплового резервуара. Как добиться того, чтобы работа, совершаемая при этом процессе, была максимальной? Какова эта максимальная величина? Для простоты считать C константой.

29. При 0°C теплота плавления льда равна $1436,3 \text{ кал/моль}$. Холодильник должен произвести тонну льда при комнатной температуре (25°C). Какое минимальное количество электроэнергии (в $\text{квт}\cdot\text{ч}$) необходимо для этого?

[Б]

30. Вывести принцип Каратеодори из принципа Томсона.

31. Доказать, что процесс перемешивания двух различных идеальных газов путем диффузии не может быть обратимым, так как это несовместимо с принципом Томсона.

32. Два идеальных газа, по 1 моль каждого, с теплоемкостями C'_V и C''_V находятся в цилиндре, где они разделены адиабатическим подвижным поршнем. Доказать, что эта термически неоднородная система неголономна, т. е. для приращения $d'Q$ не существует интегрирующего множителя.

33. Доказать, что для вещества, внутренняя энергия которого не зависит от объема, справедливы следующие утверждения:

а) Теплоемкость при постоянном объеме C_V зависит только от T .

б) Объем V зависит только от отношения p/T .

в) Разность теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме зависит только от отношения p/T .

34. Доказать, что у газа ван дер Ваальса теплоемкость при постоянном объеме зависит только от температуры, и найти выражение для внутренней энергии и энтропии.

35. Пусть газ подчиняется уравнению состояния ван дер Ваальса $(p + a/V^2)(V - b) = RT$, а его молярная теплоемкость при постоянном объеме C_V постоянна и не зависит от температуры. Показать, что внутренняя энергия (на 1 моль) такого газа U определяется выражением

$$U = C_V T - \frac{a}{V} + \text{const}$$

и что при адиабатическом квазистатическом изменении выполняется соотношение

$$T(V - b)^{\gamma-1} = \text{const}, \text{ или } \left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b)^{\gamma} = \text{const},$$

где $\gamma = (C_V + R)/C_V$. Кроме того, найти изменение температуры этого газа при его свободном расширении в вакуум.

36. Вычислить коэффициент Джоуля — Томсона $(\partial T/\partial p)_H$ для разреженного газа ван дер Ваальса с точностью до второго порядка по nb/V ($\ll 1$) и na/VRT ($\ll 1$). Кроме того, определить температуру T_i , при которой коэффициент Джоуля — Томсона обращается в нуль, и выразить ее через критическую температуру $T_c = 8a/27Rb$.

37. Ни один из реальных газов на самом деле не является идеальным. При малых значениях p уравнение состояния реального газа можно записать в виде

$$pV = A + Bp + Cp^2 + \dots \quad (1)$$

и

$$U = \alpha + \beta p + \gamma p^2 + \dots, \quad (2)$$

где $A, B, C, \dots$ и $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ — известные функции от температуры. Показать, как с помощью этого газа можно измерить абсолютную температуру.

38. Для заданного вещества коэффициент расширения $\alpha = = V^{-1}(\partial V/\partial \theta)_p$ измеряется с помощью произвольной температурной шкалы θ . Измеряется также количество тепла $-d'Q/dp \equiv L_p$ (скрытая теплота расширения), поглощаемое при изотермическом расширении вещества при изменении давления p . Рассмотреть метод, позволяющий связать эмпирическую температуру θ с абсолютной температурой, и разобрать его принципиальные основы.

39. Показать, что внутреннюю энергию U и энтропию S единичного объема парамагнитного вещества, подчиняющегося закону Кюри — Вейсса $\chi = C/(T - \Theta)$ (где C и Θ — константы, T — абсолютная температура и χ — восприимчивость), можно представить в виде

$$U = \int_0^T C_M dT - \frac{\Theta}{2C} M^2 + \text{const},$$

$$S = \int_0^T C_M \frac{dT}{T} - \frac{M^2}{2C} + \text{const},$$

где C_M — теплоемкость при постоянной намагниченности M .

40. Доказать следующее соотношение между объемной магнитострикцией и производной от магнитного момента по давлению:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{p, T} = - \left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_{H, T}.$$

Далее показать, что при изотермическом увеличении поля от 0 до H изменение объема (при $|\Delta V| \ll V$) имеет вид

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{H^2}{2} \left[\beta \chi - \left(\frac{\partial \chi}{\partial p} \right)_T \right].$$

Здесь I — магнитный момент всего образца, $\beta = -(1/V) \times \times (\partial V/\partial p)_{H, T}$ — изотермическая сжимаемость, $\chi = I/HV$ — изотермическая магнитная восприимчивость. Магнитное поле и намагниченность считать однородными во всем объеме образца.

41. Доказать, что количество тепла $\delta'Q$, полученное системой, не обменивающейся веществом с окружающей средой, в случае изотермического процесса при постоянном объеме связано с минимальной работой $\delta W_{\text{мин}}$ соотношением

$$\text{a) } \frac{\delta'Q}{T^2} = - \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\delta W_{\text{мин}}}{T} \right) \right]_V,$$

а в случае изотермического процесса при постоянном давлении — соотношением

$$\text{б) } \frac{\delta'Q}{T^2} = - \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\delta W_{\text{мин}}}{T} \right) \right]_p.$$

(Эти уравнения называются уравнениями Гиббса — Гельмгольца или уравнениями Кельвина. Они используются для определения $\delta W_{\text{мин}}$ по измеряемой величине $\delta'Q$.)

[В]

42. Как можно вычислить молярную теплоемкость газа при постоянном давлении в предельном случае $p = 0$, когда он становится идеальным газом, располагая реально измеренными значениями теплоемкости при конечном давлении p ?

43. С помощью уравнения состояния Дитеричи $p = nRT(V - nb)^{-1} \exp(-na/RTV)$ определить зависимость температуры инверсии для эффекта Джоуля — Томсона от давления и изобразить ее графически. Использовать закон соответственных состояний и выразить значения давления, температуры и объема через критические величины; см. гл. 1, задача 12. Провести такое же рассмотрение для газа ван дер Ваальса.

$\theta, ^\circ\text{C}$	μ
0	0,257
25	0,220
50	0,183
75	0,153
100	0,129

44. Чтобы получить абсолютную температуру, нужно прокалибровать эмпирическую температуру θ , измеренную с помощью газового термометра (при постоянном давлении). Для этого необходимо при фиксированном давлении определить зависимость от θ плотности ρ , теплоемкости и коэффициента Джоуля — Томсона. Вывести основную формулу, необходимую для такой калибровки.

45. Значения коэффициента Джоуля — Томсона μ для воздуха с давлением 1 кг/см^2 приведены в таблице. Плотность воздуха ρ аппроксимируется формулой

$$\rho = \frac{0,0012932}{1 + 0,0036690 \frac{p}{760}} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3},$$

где p — давление в мм рт. ст. и θ — температура в $^\circ\text{C}$. В интервале температур от 0 до 100°C удельная теплоемкость при постоянном давлении почти не меняется и равна $0,240 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$.

С помощью этих данных определить численное значение 0°C в абсолютной температурной шкале.

1. Можно считать, что термостат состоит из тепловых резервуаров $R_1, R_2, \dots, R_n$ с температурами, равными соответственно $T_1^{(e)}, T_2^{(e)}, \dots, T_n^{(e)}$. Рассмотрим $n - 1$ циклов Карно $C_1, C_2, \dots, C_{n-1}$, которые действуют следующим образом (см. § 6). Цикл C_1 совершается между резервуарами R_1 и R_2 и получает количество тепла Q'_1 от резервуара R_1 и Q''_2 — от резервуара R_2 , цикл C_2 — между резервуарами R_2 и R_3 и получает количество тепла Q'_2 от R_2 и Q''_3 от R_3 , $\dots$, цикл C_{n-1} — между резервуарами R_{n-1} и R_n и получает количество тепла Q'_{n-1} от R_{n-1} и Q''_n от R_n .

$$\begin{array}{ll} R_1: & Q_1 + Q'_1, \\ R_{n-1}: & Q_{n-1} + Q'_{n-1} + Q''_{n-1}, \\ R_2: & Q_2 + Q'_2 + Q''_2, \dots, \\ R_n: & Q_n + Q''_n. \end{array}$$
$$A = -[(Q_1 + Q'_1) + (Q_2 + Q'_2 + Q''_2) + \dots + (Q_n + Q''_n)]. \quad (1)$$
$$\begin{aligned} Q_2 + Q'_2 + Q''_2 &= 0, \\ Q_3 + Q'_3 + Q''_3 &= 0, \\ &\vdots \\ Q_{n-1} + Q'_{n-1} + Q''_{n-1} &= 0, \end{aligned} \quad (2)$$
$$\begin{aligned} \frac{Q'_1}{T_1^{(e)}} + \frac{Q''_2}{T_2^{(e)}} &= 0, \\ .\quad.\quad.\quad.\quad.\quad.\quad.\quad.&\\ \frac{Q'_{n-1}}{T_{n-1}^{(e)}} + \frac{Q''_n}{T_n^{(e)}} &= 0. \end{aligned} \tag{3}$$

Уравнения (2) и (3) образуют систему из $2(n-1)$ уравнений, следовательно, ограничения (2), налагаемые на циклы Карно $C_1, \dots, C_n$, всегда могут быть удовлетворены. Умножая каждое

уравнение системы (2), кроме последнего, на $-1/T_2^{(e)}, \dots, -1/T_{n-1}^{(e)}$ соответственно и складывая все полученные уравнения и уравнения (3), находим

$$\frac{Q_1'}{T_1^{(e)}} + \frac{Q_n''}{T_n^{(e)}} = \frac{Q_2}{T_2^{(e)}} + \frac{Q_3}{T_3^{(e)}} + \dots + \frac{Q_n}{T_n^{(e)}}. \quad (4)$$

Поскольку условия (2) выполняются, суммарный эффект всех циклов заключается в потере тепла резервуарами R_1 и R_n . Если $T_n^{(e)} > T_1^{(e)}$, то из принципа Клаузиуса следует

$$Q_n + Q_n'' \geq 0, \quad Q_1 + Q_1' \leq 0. \quad (5)$$

С другой стороны, из уравнений (2) имеем

$$Q_n + Q_n'' = -(Q_1 + Q_1'),$$

откуда

$$\frac{Q_n + Q_n''}{T_n^{(e)}} \leq -\frac{Q_1 + Q_1'}{T_1^{(e)}}, \quad (6)$$

или

$$\frac{Q_1'}{T_1^{(e)}} + \frac{Q_n''}{T_n^{(e)}} \leq -\left(\frac{Q_1}{T_1^{(e)}} + \frac{Q_n}{T_n^{(e)}}\right). \quad (6')$$

Тогда из (4) и (6') следует

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i^{(e)}} \leq 0. \quad (7)$$

Это неравенство является следствием неравенств (5) и переходит в равенство в случае обратимого процесса.

2. а) Для изотермического обратимого процесса неравенство Клаузиуса переходит в равенство

$$\frac{1}{T} \oint d'Q = 0,$$

где $d'Q$ — бесконечно малое приращение количества тепла, T — температура. Следовательно, полное количество тепла, поглощаемое из термостата $Q = \oint d'Q$, равно нулю. Кроме того, согласно первому закону термодинамики [см. (1.2)], $U_2 - U_1 = Q + A$ (где $U_2 - U_1$ — увеличение внутренней энергии, A — работа, совершаемая термостатом). Так как $U_2 - U_1 = 0$, то совершаемая работа $A = -Q = 0$ также равна нулю.

б) Предположим, что для рассматриваемого процесса полный приток тепла Q из термостата не равен нулю и положителен, т. е. $Q > 0$. Так как система вернулась в свое исходное состояние, то из первого закона следует, что $Q + A = 0$, а работа A , совер-

шаемая термостатом, равна $A = -Q < 0$. Это означает, что в рассматриваемом обратимом процессе теплота берется от одного теплового резервуара и превращается в работу, причем никаких других изменений системы не происходит. Такой результат противоречит принципу Томсона, поэтому неравенство $Q > 0$ невозможно. Таким же образом, рассматривая обратный процесс, можно доказать, что неравенство $Q < 0$ также противоречит принципу

Томсона. Следовательно, должны иметь место равенства $Q = 0, A = 0$.

3. Предположим, что на $p - V$ -диаграмме две адиабаты a и b пересекаются в точке C (фиг. 33). Рассмотрим изотерму, которая пересекает адиабаты a и b в точках A и B соответственно. (Такая изотерма всегда существует, ибо наклон изотермы всегда меньше наклона адиабаты; см. гл. 1, пример 7.) Процесс $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ можно считать обратимым циклом, при котором система получает тепло Q от термостата только на изотермическом участке $A \rightarrow B$.

Работа A , совершаемая системой, равна площади фигуры ABC и положительна. Из первого закона термодинамики следует, что $Q = A$, поэтому величина Q также положительна. Это означает, что тепло, которое берется от теплового резервуара, полностью преобразуется в работу. Такой результат противоречит принципу Томсона. Следовательно, адиабаты не могут пересекаться.

4. Согласно неравенству Клаузиуса, имеем

$$\int_{(a)} \frac{d'Q_1}{T^{(e)}} - \int_{(b)} \frac{d'Q_2}{T^{(e)}} \leq 0,$$

ИЛИ

$$\int_{(a)} \frac{d'Q_1}{T^{(e)}} \leq \int_{(b)} \frac{d'Q_2}{T^{(e)}}, \quad (1)$$

где поглощение тепла тепловой машиной происходит в процессе (a) ($d'Q_1 > 0$), а отдача тепла — в процессе (b) ($d'Q_2 > 0$ — количество тепла, отдаваемое резервуару). Если $T_{\text{макс}}$ — максимальное значение $T^{(e)}$ в процессе (a), а $T_{\text{мин}}$ — минимальное значение $T^{(e)}$ в процессе (b), то из соотношения (1) следует

$$\frac{Q_1}{T_{\text{макс}}} \leq \frac{Q_2}{T_{\text{мин}}}, \quad \text{или} \quad \frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_{\text{мин}}}{T_{\text{макс}}}.$$

(Равенство имеет место только в том случае, когда используются всего два тепловых резервуара, а цикл обратим. В случае трех и более резервуаров равенство не может иметь места даже для обратимого цикла.) Работа W , совершаемая над термостатом, равна $W = Q_1 - Q_2$, откуда к. п. д.

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}.$$

5. а) Как показано в гл. 1, пример 6, полная работа, совершаемая системой (газом), равна разности работы, совершаемой газом в процессе $c \rightarrow d$, и работы, совершаемой термостатом над газом в процессе $a \rightarrow b$, т. е. $W = C_V [(T_c - T_d) - (T_b - T_a)]$. С другой стороны, газ в процессе $b \rightarrow c$ получает теплоту $Q = C_V (T_c - T_b)$. Для адиабатического процесса [см. гл. 1, пример 6, соотношение (2а)] $TV^{\gamma-1} = \text{const}$, откуда $T_c V_2^{\gamma-1} = T_d V_1^{\gamma-1}$ и $T_c V_2^{\gamma-1} - T_a V_1^{\gamma-1}$. К. п. д. при этом принимает вид

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{T_c - T_b - T_d + T_a}{T_c - T_b} = 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b}.$$

Так как

$$\frac{T_d}{T_c} = \frac{T_a}{T_b} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b},$$

имеем

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}.$$

б) Работа совершается не только при адиабатических процессах $c \rightarrow d$ и $a \rightarrow b$, но также и в процессах $b \rightarrow c$, $d \rightarrow a$. Поэтому

$$W = C_V [(T_c - T_d) - (T_b - T_a)] + p_2 (V_c - V_b) - p_1 (V_d - V_a).$$

С помощью уравнения состояния $pV = nRT = (C_p - C_V) T = C_V (\gamma - 1) T$ получаем

$$W = C_p (T_c - T_b - T_d + T_a).$$

В процессе $b \rightarrow c$ газ получает тепло $Q = C_p (T_c - T_b)$. Для адиабатического процесса $pV^\gamma = \text{const}$ и $TP^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const}$, откуда вытекают равенства

$$\frac{T_a}{T_b} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \quad \text{и} \quad \frac{T_d}{T_c} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{(\gamma-1)/\gamma}.$$

Следовательно,

$$\eta = \frac{W}{Q} = 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} = 1 - \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{(\gamma-1)/\gamma}.$$

$$\begin{aligned} \text{в) } W &= C_V [T_c - T_d - (T_b - T_a)] + p_2 (V_c - V_b) = \\ &= C_V [T_c - T_d - T_b + T_a + (\gamma - 1) (T_c - T_b)] = \\ &= C_V [\gamma (T_c - T_b) - (T_d - T_a)]. \end{aligned}$$

Теплота, поглощаемая при процессе $b \rightarrow c$, равна $Q = C_p'(T_c - T_b)$. Следовательно,

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b}.$$

Отсюда с учетом равенств

$$\frac{T_c}{T_b} = \frac{V_2}{V_3}, \quad T_a V_1^{\gamma-1} = T_b V_3^{\gamma-1} \quad \text{и} \quad T_c V_2^{\gamma-1} = T_d V_1^{\gamma-1}$$

получаем соотношение, которое требовалось доказать.

З а м е ч а н и е. В соответствии с выводами задачи 4 к. п. д. во всех трех случаях не должен превышать $1 - T_a/T_c$.

6. Приведенное утверждение очевидно, если абсолютная температура определяется с помощью неравенства Клаузиуса (2.9) (равенство имеет место только в случае квазистатического процесса). Если абсолютная температура не определена, то следует воспользоваться доказательством соотношения (2.8) в § 5.

7. При квазистатическом изменении состояния моля идеального газа изменение энтропии dS определяется соотношением (2.16)

$$dS = \frac{dU + p dV}{T},$$

где U — внутренняя энергия, p — давление и V — объем. С помощью равенств $dU = C_V^0 dT$ и $pV = RT$ получаем

$$dS = \frac{C_V^0}{T} dT + \frac{R}{V} dV.$$

Следовательно,

$$S = C_V^0 \ln T + R \ln V + S_0, \quad (1)$$

где S_0 — постоянная интегрирования.

З а м е ч а н и е. Если имеется n молей газа, то в силу экстенсивности энтропии S соотношение (1) принимает вид

$$S(T, V, n) = n \left(C_V^0 \ln T + R \ln \frac{V}{n} + S_0 \right). \quad (2)$$

8. Так как газ адиабатически расширяется в вакуум, он не совершает работы ($d'A = 0$) и не обменивается теплом с окружающей средой ($d'Q = 0$). Согласно первому закону термодинамики, изменение его внутренней энергии U также равно нулю. Тогда изменение его температуры также равно нулю, так как для идеального газа в силу (1.12) $dU = nC_V^0 dT$. Энтропия идеального газа определяется выражением

$$S = n \left(C_V^0 \ln T + R \ln \frac{V}{n} + S_0 \right)$$

(см. замечание к предыдущей задаче). Поэтому приращение энтропии в этом процессе будет иметь вид

$$\Delta S = S(T, V_2) - S(T, V_1) = nR \ln \frac{V_2}{V_1},$$

откуда вытекает, что $\Delta S > 0$, так как $V_2 > V_1$. Следовательно, при этом адиабатическом процессе происходит возрастание энтропии. Согласно второму закону термодинамики, такой процесс является необратимым.

9. При квазистатическом изменении состояния идеального газа, которому соответствуют кривые на фиг. 34, имеет место следующее равенство [см. гл. 1, пример 3, соотношения (1) и (3)]:

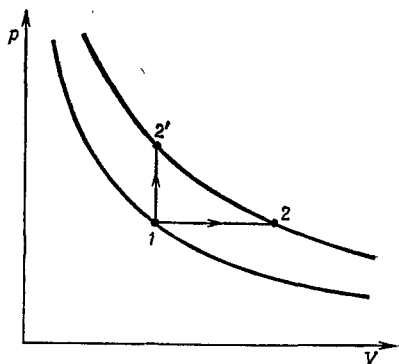
$$d'Q = C_V dT + p dV = C_p dT - V dp. \quad (1)$$

Приращение энтропии $(\Delta S)_p$ при постоянном давлении имеет вид

$$(\Delta S)_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T},$$

а при постоянном объеме

$$(\Delta S)_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}.$$



Ф и г. 34.

Следовательно, отношение приращений энтропии равно C_p/C_V , если C_V и C_p постоянны.

10. Мы уже установили, что

$$pv = f(T) \quad \text{и} \quad u = u(T).$$

Из основного уравнения термодинамики

$$ds = \frac{du + p dv}{T}$$

имеем (см. пример 2)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p = 0. \quad (1)$$

Умножая это уравнение на v , находим

$$T \frac{df(T)}{dT} - f(T) = 0. \quad (2)$$

Интегрируя его, получаем

$$f(T) = \text{const} \cdot T. \quad (3)$$

Константа не зависит от температуры и объема, следовательно, уравнение состояния имеет форму

$$pv = AT \quad (A — \text{константа}). \quad (4)$$

11. Из равенства $(\partial U / \partial V)_\theta = 0$ находим $dU = g(\theta) d\theta$. Разделим на $f(\theta)$ уравнение для квазистатического процесса

$$d'Q = dU + p dV = g(\theta) d\theta + p dV.$$

В результате получим

$$\frac{d'Q}{f} = \frac{g(\theta) d\theta}{f} + \frac{p dV}{f} = \frac{g(\theta) d\theta}{f(\theta)} + \frac{dV}{V}.$$

Это выражение, как нетрудно видеть, является полным дифференциалом. Если теперь положить

$$\frac{d'Q}{f} = dS,$$

то S будет функцией состояния. Из рассмотрения цикла Карно следует, что отношение количества тепла Q_1 , полученного от горячего теплового резервуара с температурой θ_1 , к количеству тепла Q_2 , переданного холодному тепловому резервуару с температурой θ_2 , определяется из соотношения

$$\oint dS = \frac{Q_1}{f(\theta_1)} - \frac{Q_2}{f(\theta_2)} = 0,$$

откуда

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}.$$

Следовательно, согласно определению абсолютной температуры (2.5), $f(\theta) = \text{const} \cdot T$. (Другой способ см. в решении задачи 10.)

12. Пусть U — внутренняя энергия и S — энтропия излучения в объеме V . Тогда

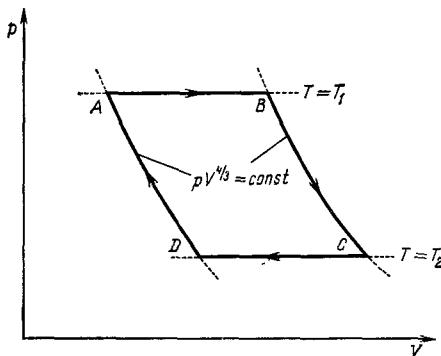
$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU + p dV}{T} = \frac{d(\sigma T^4 V) + \frac{1}{3} \sigma T^4 dV}{T} = \\ &= 4\sigma T^3 V dT + \frac{4}{3} \sigma T^3 dV = d\left(\frac{4}{3} \sigma T^3 V\right), \quad (1) \\ S &= \frac{4}{3} \sigma T^3 V + \text{const.} \end{aligned}$$

Следовательно, плотность энтропии s имеет вид

$$s = \frac{4}{3} \sigma T^3. \quad (2)$$

Для изотермического процесса $u = \text{const}$ и $p = \text{const}$, а для адиабатического $T^3 V = \text{const}$ и, следовательно, $p V^{4/3} = \text{const}$. Рас-

смотрим цикл Карно, изображенный на фиг. 35. Количество тепла, которым система обменивается с термостатами в процессах



Ф и г. 35.

$A \rightarrow B$ и $C \rightarrow D$, равно соответственно Q_1 и Q_2 . Эти величины определяются следующим образом:

$$Q_1 = \int_A^B (dU + p dV) = \frac{4}{3} \sigma T_1^4 (V_B - V_A),$$

$$Q_2 = \frac{4}{3} \sigma T_2^4 (V_C - V_D).$$

С помощью соотношений для адиабатических процессов $V_B T_B^3 = V_C T_C^3$ и $V_A T_A^3 = V_D T_D^3$ или $V_B T_1^3 = V_C T_2^3$, $V_A T_1^3 = V_D T_2^3$ получаем

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}.$$

Работа, совершаемая за весь цикл $ABCD$, имеет вид $\frac{4}{3} \sigma T_1^3 (T_2 - T_1) \times (V_A - V_B)$ и равна разности $Q_1 - Q_2$.

13. Первый закон термодинамики $d'Q = dU - d'A$ для квазистатического процесса изменения состояния парамагнитного тела имеет вид (см. гл. 1, пример 1)

$$d'Q = dU - HdM \quad (1)$$

(мы рассматриваем единичный объем), где U зависит только от температуры и не зависит от M . Из соотношения $M = \chi H$ следует, что $H = M/\chi = M\theta$. Здесь χ и $\theta = 1/\chi$ также не зависят от M , а зависят только от температуры. Разделив (1) на θ , получаем

$$\frac{d'Q}{\theta} = \frac{dU}{\theta} - M dM = dS, \quad (2)$$

где dS — полный дифференциал. Следовательно, величина $\theta = 1/\chi$ является интегрирующим множителем для $d'Q$. Так как величина θ зависит только от температуры, она должна быть пропорциональна абсолютной температуре. Действительно, если мы рассмотрим цикл Карно для этого парамагнитного тела, то отношение полученного от горячего резервуара количества тепла Q_1 к количеству тепла Q_2 , отданного холодному резервуару, будет равно θ_1/θ_2 , как это видно из соотношения

$$0 = \oint dS = \oint \frac{d'Q}{\theta} = \frac{Q_1}{\theta_1} - \frac{Q_2}{\theta_2}.$$

14. (Другой способ решения см. в гл. 1, пример 7.)

а) Адиабатическая и изотермическая сжимаемости определяются соответственно соотношениями

$$\begin{aligned}\kappa_S &\equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S, \\ \kappa_T &\equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T,\end{aligned}\tag{1}$$

где S — энтропия. С помощью (1.23) κ_S можно записать в виде

$$\kappa_S = \frac{1}{V} \frac{(\partial S / \partial p)_V}{(\partial S / \partial V)_p}.\tag{2}$$

Если S считать функцией от T и V , т. е. $S(T, V) = S(T(p, V), V)$, то

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V.\tag{3}$$

Аналогичным образом, считая $S(T, p) = S(T(p, V), p)$, имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p.\tag{4}$$

Подставляя (3) и (4) в (2), находим

$$\kappa_S = \frac{C_V}{V C_p} \frac{(\partial T / \partial p)_V}{(\partial T / \partial V)_p} = -\frac{C_V}{C_p V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{C_V}{C_p} \kappa_T;\tag{5}$$

здесь мы снова воспользовались соотношением (1.23).

б) Если для вычисления адиабатической магнитной восприимчивости $\chi_S = (\partial M / \partial H)_S$ и изотермической магнитной восприимчивости $\chi_T = (\partial M / \partial H)_T$ использовать такой же метод, что и при вычислении сжимаемости (заменяя $V \rightarrow M$ и $-p \rightarrow H$), то получим $\chi_S = (C_M / C_H) \chi_T$.

15. а) Один способ доказательства приведен в решении примера 2. Здесь мы дадим другое доказательство. Из равенства

$$dU = T dS - p dV = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right] dV\tag{1}$$

следует

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) - p \right], \text{ т. е. } \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (2)$$

Подставляя это соотношение в выражение для $\partial U / \partial V$, полученное из (1), находим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p.$$

б) Подставляя в (2.16) выражение для энтальпии $H = U + pV$, имеем

$$dS = \frac{1}{T} (dH - V dp). \quad (3)$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - \frac{V}{T}.$$

С учетом равенства $\partial^2 S / \partial p \partial T = \partial^2 S / \partial T \partial p$ это дает

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V}{T} \right) = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V.$$

При другом методе решения следует исходить из соотношения $dH = d(U + pV) = TdS + Vdp$, а затем применить метод, использованный в п. «а».

16. а) Согласно определению $c_v = (d'q)_v / dT$, откуда с помощью второго закона термодинамики $d'q = Tds$ [см. (2.12)], получаем

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v.$$

Аналогичным образом находим

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p.$$

б) Из соотношения (2.16)

$$du = T ds - p dv \quad (1)$$

следуют равенства $(\partial u / \partial T)_v = T (\partial s / \partial T)_v$, $\partial^2 u / \partial v \partial T = T \partial^2 s / \partial v \partial T$. Кроме того, из определения энтальпии $h = u + pv$ имеем

$$dh = T ds + v dp, \quad (2)$$

а также $\partial^2 h / \partial T \partial p = T \partial^2 s / \partial T \partial p$.

в) Первое равенство доказано в решении задачи 15 [формула (2)]. Второе равенство доказывается следующим образом. Из (1) следует

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T - p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

Так как $\partial^2 u / \partial T \partial p = \partial^2 u / \partial p \partial T$, то $(\partial s / \partial p)_T = -(\partial v / \partial T)_p$. Другой способ решения аналогичен приведенному в примере 2. В качестве независимых переменных следует взять p и T и исходить из соотношения (2).

17. а) Как найдено в решении задачи 16,

$$c_p - c_v = T \left[\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \right]. \quad (1)$$

Считая $s = s(T, v(T, p))$ функцией от T и p , имеем

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (2)$$

Подставим теперь сюда соотношения Максвелла $(\partial s / \partial v)_T = (\partial p / \partial T)_v$ (см. задачу 16, п. «в»). Это дает

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v. \quad (3)$$

Теперь воспользуемся соотношением $(\partial p / \partial T)_v = -(\partial v / \partial T)_p / (\partial v / \partial p)_T$; после подстановки значений α и β получим ответ.

Другой способ решения состоит в следующем: подставим решение первой части задачи 15 из гл. 1 в решение задачи 16, п. «б», той же главы.

$$б) \quad c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = T \frac{\partial^2 s}{\partial p \partial T} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p,$$

где мы воспользовались соотношением Максвелла $(\partial s / \partial p)_T = -(\partial v / \partial T)_p$ (см. задачу 16, п. «в»). Аналогичным образом, используя соотношение $(\partial s / \partial v)_T = (\partial p / \partial T)_v$, находим

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v.$$

18. Внутренняя энергия 1 моль идеального газа имеет вид $U = C_V T + U_0$ (C_V — молярная теплоемкость при постоянном объеме), а энтропия $S(T, p) = C_p \ln T - R \ln p + S_0$ (см. решение задачи 7). Здесь U_0 и S_0 — константы. Следовательно, свободная энергия будет иметь вид

$$F = U - TS = C_V T - C_p T \ln T + RT \ln p + U_0 - TS_0,$$

а термодинамический потенциал Гиббса

$$G = U - TS + pV = C_p T - C_p T \ln T + RT \ln p + U_0 - TS_0.$$

Изменение этих величин при сжатии газа от $p = 1$ атм до $p = 100$ атм (при $T = \text{const} = 293^\circ \text{K}$) имеет вид

$$\begin{aligned}\Delta S &= S(T, 100) - S(T, 1) = \\ &= -R \ln 100 = -\frac{R \lg 100}{\lg e} \approx -4,6R \approx -9,2 \text{ кал/град},\end{aligned}$$

$$\Delta F = \Delta G = RT \ln 100 = 293R \ln 100 \approx 2,7 \text{ ккал.}$$

З а м е ч а н и е. Здесь мы считаем C_V константой, но это допущение необязательно.

19. Если объем V и его приращение определяются выражениями

$$V = a + bp + cp^2, \quad (1)$$

$$dV = (b + 2cp) dp, \quad (2)$$

то необходимая работа A имеет вид

$$A = - \int p dV = - \left(\frac{1}{2} bp^2 + \frac{2}{3} cp^3 \right) \Big|_{p=1000}^{p=0}. \quad (3)$$

Подставляя сюда численные значения $b = -715 \cdot 10^{-6}$ и $c = 46 \cdot 10^{-9}$, получаем $A = 326,83 \text{ атм} \cdot \text{см}^3/\text{моль} = 33,116 \text{ дж/моль}$. Если при этом поглощается количество тепла Q , то приращение внутренней энергии ΔU равно

$$\Delta U = A + Q. \quad (4)$$

Для квазистатического процесса

$$Q = \int T dS = T \int dS = T \int \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = -T \int \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp. \quad (5)$$

[Здесь мы использовали соотношение Максвелла $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$; см. решение задачи 16, п. «в».] Следовательно,

$$Q = -298 \cdot \left(4,5 + \frac{1}{2} \cdot 1,4 \right) \text{ атм} \cdot \text{см}^3/\text{моль} \approx -157,0 \text{ дж/моль}, \quad (6)$$

откуда $\Delta U \approx -123,9 \text{ дж/моль}$.

20. Согласно определению, приращение энтропии имеет вид $\Delta S = S_v - S_i = \int_{i \rightarrow v} d'Q/T$. Здесь интегрирование означает определение полного количества поглощенного тепла $d'Q$, деленного на значение температуры T , на каждой стадии процесса квазистатического перехода из состояния i (лед при 0°C и 1 атм) в состояние v (пар при 100°C и 1 атм). Процесс перехода $i \rightarrow v$ можно разбить на три стадии $i \rightarrow w_0$ (где w_0 — состояние воды при 0°C и 1 атм) $\rightarrow w_{100}$ (w_{100} — вода при 100°C и 1 атм) $\rightarrow v$.

В процессе $i \rightarrow w_0$

$$\int_{i \rightarrow w_0} \frac{d'Q}{T} = \frac{1436}{273} \text{ кал/град} \cdot \text{моль} \approx 5,26 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}. \quad (1)$$

Предполагая, что при процессе $w_0 \rightarrow w_{100}$ средняя теплоемкость равна C_p , имеем

$$\begin{aligned} \int_{w_0 \rightarrow w_{100}} \frac{d'Q}{T} &= C_p \int_{w_0 \rightarrow w_{100}} \frac{dT}{T} = \\ &= 18,05 \ln \left(\frac{373}{273} \right) \text{ кал/град} \cdot \text{моль} \approx 5,63 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}, \end{aligned} \quad (2)$$

где мы использовали приближенное равенство $\ln(373/273) = \ln 1,366 \approx 0,312$. Для $w_{100} \rightarrow v$ имеем

$$\int_{w_{100} \rightarrow v} \frac{d'Q}{T} = \frac{972 \cdot 10}{373} \text{ кал/град} \cdot \text{моль} \approx 26,1 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}. \quad (3)$$

Складывая (1) — (3), получаем

$$\Delta S = 37,0 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}.$$

21. Рассмотрим квазистатический переход (фиг. 36) вещества из твердого состояния при температуре T_1 в переохлажденную жидкость при той же температуре T_1 . Этот переход имеет вид:

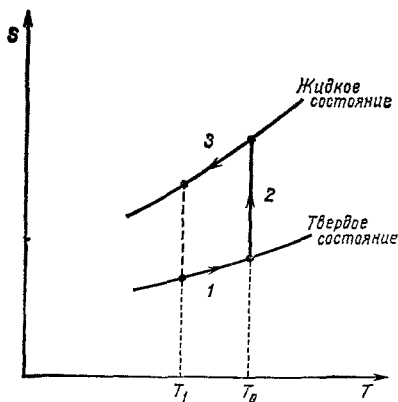
твердое тело при $T_1 \xrightarrow{1}$ твердое тело при $T_0 \xrightarrow{2}$ жидкость при $T_0 \xrightarrow{3}$ жидкость при T_1 . Возрастание энтропии в процессе 1 составляет

$$\int_{T_1}^{T_0} \frac{d'Q}{T} = M c_s \ln \frac{T_0}{T_1}.$$

Возрастание энтропии в процессе 2 равно $M Q_0 / T_0$. Возрастание энтропии в процессе 3 имеет вид

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{d'Q}{T} = -M c_l \ln \frac{T_0}{T_1}.$$

Следовательно, у переохлажденной жидкости при температуре T_1 значение энтропии выше, чем у твердого тела при той же температуре T_1 на величину $\Delta S = M Q_0 / T_0 - M (c_l - c_s) \ln (T_0 / T_1)$.



Ф и г. 36.

22. С помощью соотношения Максвелла $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$ искомое увеличение энтропии можно записать в виде

$$\int_{p_A}^{p_B} dS = \int_{p_A}^{p_B} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = - \int_{p_A}^{p_B} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = \\ = - \left[a(p_B - p_A) + \frac{1}{2} b(p_B^2 - p_A^2) + \frac{1}{3} c(p_B^3 - p_A^3) \right].$$

23. Из условия $dS = (\partial S/\partial T)_V dT + (\partial S/\partial V)_T dV = 0$ находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \frac{(\partial S/\partial V)_T}{(\partial S/\partial T)_V}$$

[см. (1.23)]. Далее, с помощью выражения для теплоемкости при постоянном объеме $C_V = T(\partial S/\partial T)_V$ и соотношения Максвелла $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ (см. задачу 16, п. «в») получаем

$$V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial \ln V} \right)_S = - \frac{VT}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

[Так как для газа $(\partial p/\partial T)_V > 0$, при адиабатическом расширении происходит уменьшение температуры T . Это охлаждение происходит из-за того, что при расширении газ совершает работу над термостатом.]

24. В гл. 1, пример 9, мы показали, что $H = \text{const.}$ Изменение температуры при малом изменении давления получается из условия $dH = 0$, т. е.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{(\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p}.$$

С помощью равенства $C_p = (\partial H/\partial T)_p$ и формулы $(\partial H/\partial p)_T = -T(\partial V/\partial T)_p + V$ (см. задачу 15, п. «б») находим

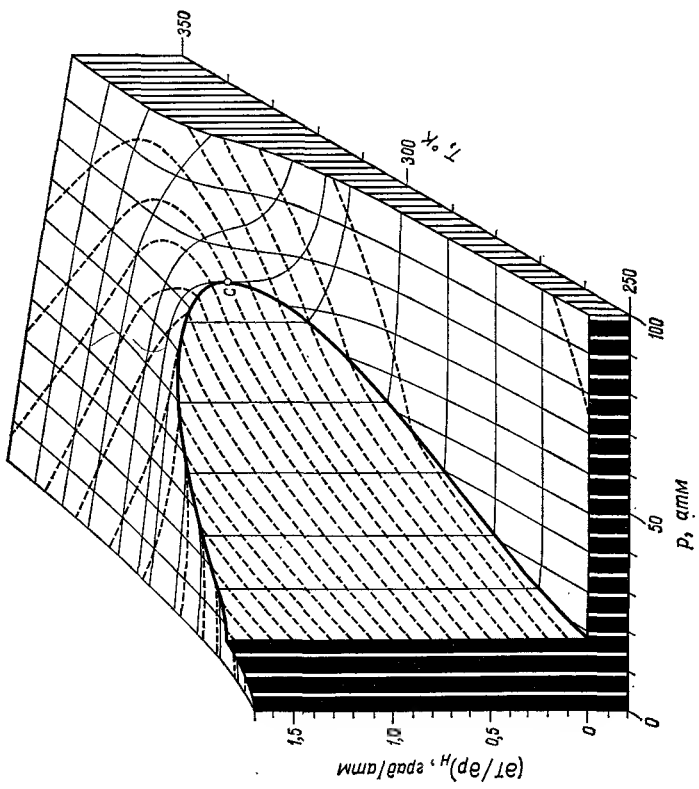
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]. \quad (1)$$

Если в это соотношение подставить уравнение состояния $pV = RT(1 + Bp)$, оно принимает вид

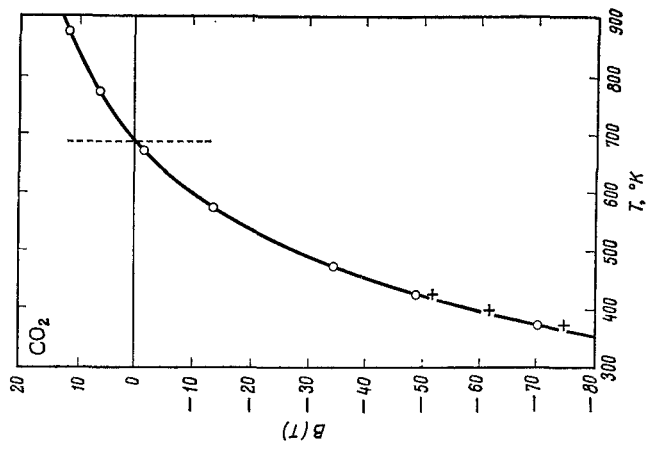
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left(T \frac{dB}{dT} - B \right). \quad (2)$$

Если 1 — точка, в которой касательная, проходящая через начало координат, касается кривой зависимости второго вириального коэффициента B от T , то при температуре T_1 , соответствующей этой точке, коэффициент Джоуля — Томсона меняет знак.

На фиг. 37 показана зависимость коэффициента Джоуля — Томсона от p и T , а на фиг. 38 — зависимость B от T для углекислого газа.



Ф и г. 37. Коэффициент Джоуля — Томсона для CO_2 .

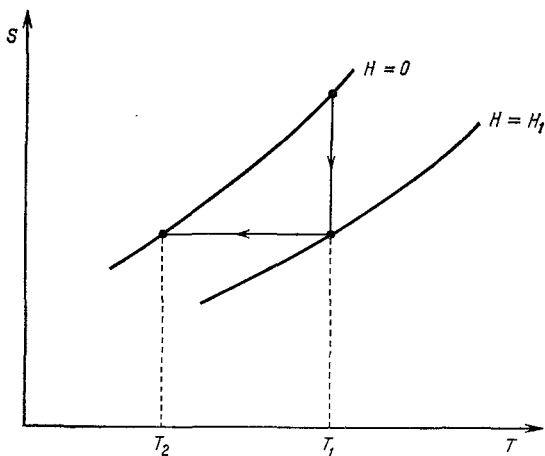


Ф и г. 38.

25. При свободном расширении газа в вакуум (адиабатический необратимый процесс) свободная энергия является константой. Решение этой задачи аналогично решениям задач 23 и 24. [Используем при этом (1.23) и результат задачи 15, п. «б».] Находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{(\partial U/\partial V)_T}{(\partial U/\partial T)_V} = \frac{1}{C_V} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right].$$

26. Для квазистатического процесса, в котором участвует еди-



Ф и г. 39.

ничный объем вещества, запишем соотношение

$$d'Q = dU - H dM. \quad (1)$$

Как известно, при изотермическом намагничивании $dU = 0$ и $M = CH/T$. Отсюда следует, что

$$Q = - \int_0^{H_1} H d \left(\frac{CH}{T_1} \right) = - \frac{C}{2T_1} H_1^2,$$

т. е. теплота изменяется на $-Q = CH_1^2/2T_1$. С помощью соотношения

$$dS = \frac{1}{T} (dU - H dM) = 4aT^2 dT - C \frac{H}{T} d \left(\frac{H}{T} \right)$$

получаем энтропию в виде

$$S = \frac{4}{3} aT^3 - \frac{1}{2} C \left(\frac{H}{T} \right)^2 + \text{const.} \quad (2)$$

При адиабатическом размагничивании от $H = H_1$ до $H = 0$ энтропия S не меняется (фиг. 39), откуда следует

$$\frac{4}{3} a T_2^3 = \frac{4}{3} a T_1^3 - \frac{1}{2} C \left(\frac{H_1}{T_1} \right)^2,$$

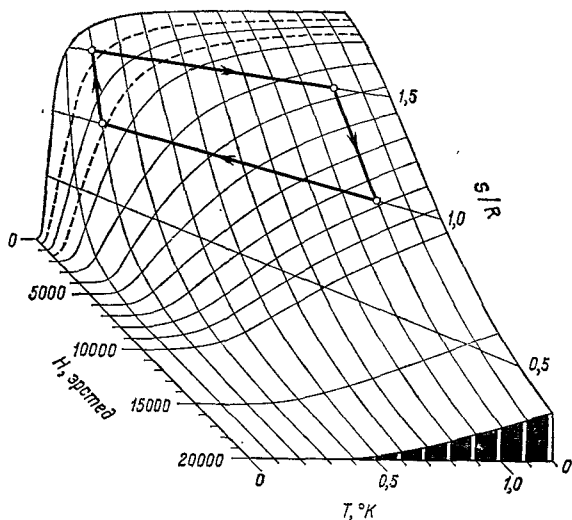
или

$$T_2^3 = T_1^3 - \frac{3C}{8a} \left(\frac{H_1}{T_1} \right)^2. \quad (3)$$

Так как $C > 0$ и $a > 0$, имеем $T_2 < T_1$. При малых значениях поля H_1 изменение температуры также мало и можно воспользоваться приближением

$$\Delta T = T_2 - T_1 \approx - \frac{CH_1^2}{8aT_1^4}.$$

З а м е ч а н и е. Для получения температур, меньших 1°K , используется адиабатическое размагничивание. На фиг. 40 изображена трехмерная поверхность, представляющая энтропию (связанную со спином электрона) железоаммониевых квасцов как



Ф и г. 40.

функцию магнитного поля и температуры. Цикл Карно (с диаграммой типа изображенной на фиг. 40 жирной линией), в котором в качестве рабочего вещества используется подобная парамагнитная соль, может быть использован для создания охлаждающего устройства. С помощью подобных холодильников была достигнута температура порядка $0,2^\circ \text{K}$.

Из соотношения (3) следует, что если при фиксированном значении T_1 увеличить H_1 до достаточно больших значений, то температура T_2 станет отрицательной. Однако выражение для энтропии (2), полученное без учета третьего закона термодинамики, неверно вблизи 0° K , поэтому его нельзя применять в тех случаях, когда оно приводит к отрицательной температуре T_2 . На самом деле ни с помощью адиабатического размагничивания, ни каким-либо иным способом невозможно достичь абсолютного нуля. Наинизшее значение температуры, полученное к настоящему времени путем адиабатического размагничивания, лежит вблизи $0,003^\circ \text{ K}$.

27. Мы рассматриваем единичный объем. Из соотношения

$$dS = \frac{dU - HdM}{T} \quad (1)$$

находим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_M \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_T - \frac{H}{T}. \quad (2)$$

Подставляя сюда условие интегрируемости $\partial^2 S / \partial M \partial T = \partial^2 S / \partial T \partial M$, получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_T = -T^2 \left(\frac{\partial (H/T)}{\partial T} \right)_M \quad (3)$$

(см. задачу 15, п. «а»). Так как $M = f(H/T)$, правая часть равна нулю (действительно, если намагниченность M постоянна, то отношение H/T также постоянно). Следовательно,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_T = 0.$$

При этом соотношение (1) принимает вид

$$dS = \frac{1}{T} dU(T) - \frac{H}{T} f' \left(\frac{H}{T} \right) d \left(\frac{H}{T} \right)$$

или после интегрирования

$$\begin{aligned} S = \int \frac{dU(T)}{T} - \int_0^{H/T} x f'(x) dx + \text{const} &= g(T) - \frac{H}{T} f \left(\frac{H}{T} \right) + \\ &+ \int_0^{H/T} f(x) dx + \text{const}. \end{aligned} \quad (4)$$

28. Из принципа максимальной работы следует, что работа, получаемая при обратимом процессе, максимальна. (Если тело находится в непосредственном контакте с холодным резервуаром, то никакая работа не совершается.) Чтобы обратимым путем взять теплоту от тела и превратить ее в работу, можно воспользоваться

циклом Карно, при котором от теплового резервуара с температурой T поглощается количество тепла $d'Q = C |dT| = -CdT$ ($dT < 0$), а резервуару с температурой T_0 передается количество тепла $d'Q_0 = d'Q (T_0/T)$ и совершается работа

$$d'W = d'Q - d'Q_0 = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q.$$

В результате повторения этого цикла тело в конечном итоге приходит в состояние с температурой T_0 . При этом полная совершенная работа имеет вид

$$\begin{aligned} W = \int d'W &= \int \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q = - \int_{T_1}^{T_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) C dT = \\ &= C \left[(T_1 - T_0) - T_0 \ln \frac{T_1}{T_0} \right]. \end{aligned}$$

29. Эта задача является обратной по отношению к предыдущей. Мы находимся в комнате с температурой 25°C (298°K), которую можно считать тепловым резервуаром. Чтобы превратить воду с температурой 298°K в лед при 273°K , необходимо охладить ее, передав тепло резервуару с более высокой температурой, чем вода. Это можно сделать только путем совершения работы, которая будет минимальной в случае обратимого процесса. Используем цикл Карно, в котором количество тепла $d'Q$ берется от воды при температуре T , а резервуару с температурой $T' (> T)$ передается количество тепла $d'Q' = d'Q + d'W$. Так как $d'Q/d'Q' = T/T'$, то $d'W = d'Q (T' - T)/T$, где $d'Q = -CdT$, C — полная теплоемкость воды. Работа, которая необходима для охлаждения воды от 298 до 273°K , равна

$$\begin{aligned} W_1 &= \int_{298}^{273} \left(\frac{298}{T} - 1 \right) dQ = \\ &= \int_{298}^{273} \left(\frac{298}{T} - 1 \right) (-C dT) = C \left[298 \ln \frac{298}{273} - (298 - 273) \right]. \quad (1) \end{aligned}$$

Минимальная работа, необходимая для передачи скрытой теплоты замерзания L резервуару при 298°K , равна

$$W_2 = \frac{L \cdot (298 - 273)}{273}.$$

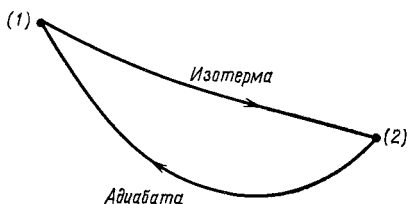
Используя заданное значение скрытой теплоты замерзания воды, теплоемкость $C_{\text{H}_2\text{O}} = 18,05 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$ и механический эквивалент теплоты $4,18 \text{ Дж/кал}$, находим $W_1 = 4,64 \cdot 10^6 \text{ Дж}$ и

$W_2 = 35,8 \cdot 10^6$ дж. Полная работа равна $W = W_1 + W_2 = 40,4 \cdot 10^6$ дж, что соответствует $40,4 \cdot 10^6 / 3,6 \cdot 10^6 = 11,2$ квт·ч.

30. Достаточно доказать, что в случае нарушения принципа Каратеодори принцип Томсона также нарушается. Предположим, что переход термически однородной системы из состояния (1) в состояние (2) происходит изотермически с поглощением положительного количества тепла Q . Из первого закона следует, что

$$Q = U_2 - U_1 - A, \quad (1)$$

где U_1 и U_2 — внутренняя энергия в состояниях (1) и (2), A — работа, совершаемая над системой. Теперь адиабатически переведем систему из состояния (2) обратно в состояние (1) (фиг. 41).



Ф и г. 41.

Если допустить, что принцип Каратеодори неверен, то такой переход будет возможен. Первый закон термодинамики утверждает, что

$$0 = U_1 - U_2 - A', \quad (2)$$

где A' — работа, совершаемая над системой в этом процессе. Из (1) и (2) следует

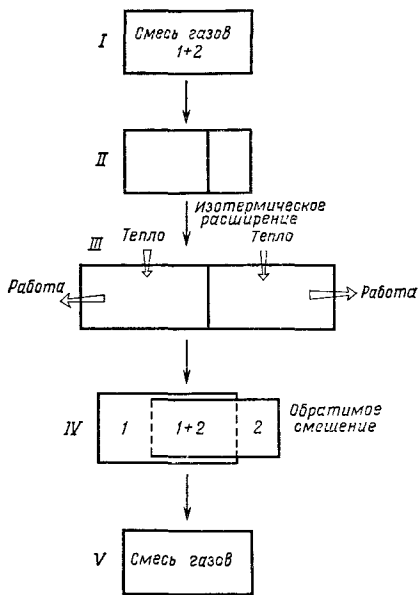
$$Q = -(A + A'). \quad (3)$$

Следовательно, в цикле (1) → (2) → (1) система поглощает теплоту Q от термостата и совершает эквивалентное количество работы $-(A + A')$, что является нарушением принципа Томсона.

Д р у г о й с п о с о б р е ш е н и я. Принцип Клаузиуса (или Томсона) означает существование функции состояния S , причем $d'Q/T = dS$, где T — абсолютная температура. При адиабатическом процессе $d'Q = 0$, $dS = 0$, а так как dS — полный дифференциал, то $S = a$ ($= \text{const}$). Это означает, что в пространстве термодинамических переменных (например, x, y, z) существует семейство поверхностей $S(x, y, z) = a$. Начальное состояние (x_0, y_0, z_0) лежит на поверхности $S(x_0, y_0, z_0) = a$. Следовательно, все адиабатические обратимые процессы с исходным состоянием (x_0, y_0, z_0) должны лежать на этой поверхности, и ни одной точки вне этой поверхности нельзя достигнуть путем адиабатического

обратимого процесса. Следовательно, в любой сколь угодно малой окрестности исходного состояния (x_0, y_0, z_0) всегда существуют такие состояния, которые не могут быть достигнуты адиабатически. Это означает справедливость принципа Каратеодори.

З а м е ч а н и е. Принцип Каратеодори справедлив и для адиабатических необратимых процессов. Исходя из принципа Клаузиуса или принципа Томсона, можно доказать, что в силу нера-



Ф и г. 42.

венства Клаузиуса при адиабатическом необратимом процессе происходит возрастание энтропии S . Следовательно, при любом начальном состоянии (x_0, y_0, z_0) состояния с меньшими значениями энтропии, лежащие по одну сторону от поверхности $S(x, y, z) = S(x_0, y_0, z_0)$, не могут быть достигнуты никаким обратимым образом. Поэтому можно утверждать, что в сколь угодно близкой окрестности любого состояния существует состояние, в которое невозможно перейти ни с помощью обратимого, ни с помощью необратимого адиабатического процесса.

31. Рассмотрим смесь двух газов: n_1 молей газа 1 и n_2 молей газа 2. Каждый газ имеет объем V , температуру T и давление p . Предположим,

что диффузионное перемешивание этих газов представляет собой обратимый процесс. В таком случае можно разделить эту смесь на газ 1 объемом $V_1 = Vn_1/(n_1 + n_2)$ при температуре T и давлении p и газ 2 объемом $V_2 = Vn_2/(n_1 + n_2)$ при температуре T и давлении p без каких-либо иных изменений системы (процесс $I \rightarrow II$ на фиг. 42). Далее увеличим изотермически объем каждого газа до V . При этом процессе ($II \rightarrow III$) теплота, поглощаемая из резервуара, преобразуется в работу. После этого, сделав в каждом контейнере одну стенку полупроницаемой (см. пример 5), можно вложить один контейнер в другой и, обратимым образом (без обмена теплом и совершения работы) смешав оба газа, вернуться в исходное состояние ($III \rightarrow IV \rightarrow V = I$). При этом в суммарном процессе на этапе $II \rightarrow III$ происходит поглощение теплоты, которая целиком преобразуется в работу

без каких-либо других изменений системы, что противоречит принципу Томсона.

32. Количество тепла $d'Q$, поглощенное системой, равно сумме $d'Q'$ и $d'Q''$. Из первого закона термодинамики следует, что

$$d'Q' = C'_V dT' + p' dV' \quad \text{и} \quad d'Q'' = C''_V dT'' + p'' dV''.$$

Давления p' и p'' слева и справа от поршня всегда одинаковы ($p' = p'' = p$), так как части системы находятся в механическом равновесии между собой. С помощью уравнения состояния идеального газа $pV = RT$ выразим dV' и dV'' через dT' , dp и dT'' , dp . (Для этого умножим $dV/V = dT/T - dp/p$ на $pV = RT$, что дает $p dV = R dT - RT dp/p$.) Тогда получим

$$d'Q = d'Q' + d'Q'' = (C'_V + R) dT' + (C''_V + R) dT'' - \frac{R}{p} (T' + T'') dp. \quad (1)$$

В этой системе $d'Q$ является дифференциальной формой от трех переменных T' , T'' и p . Воспользуемся теперь условием существования интегрирующего множителя для формы

$$X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3; \quad (2)$$

это условие имеет вид

$$X_1 \left(\frac{\partial X_3}{\partial x_2} - \frac{\partial X_2}{\partial x_3} \right) + X_2 \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_3} - \frac{\partial X_3}{\partial x_1} \right) + X_3 \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1} - \frac{\partial X_1}{\partial x_2} \right) = 0 \quad (3)$$

(см. замечание 1). Полагая $x_1 = T'$, $x_2 = T''$, $x_3 = p$, $X_1 = C'_V + R$, $X_2 = C''_V + R$ и $X_3 = -(R/p)(T' + T'')$, представим левую часть соотношения (3) в виде

$$-(C'_V + R) \frac{R}{p} + (C''_V + R) \frac{R}{p} = \frac{R}{p} (C''_V - C'_V). \quad (4)$$

Эта величина не может быть равна нулю, так как $C'_V \neq C''_V$. Следовательно, $d'Q$ не имеет интегрирующего множителя.

З а м е ч а н и е 1. Если существует такой интегрирующий множитель $\lambda(x_1, x_2, x_3)$, что $\lambda(X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3) = d\varphi(x_1, x_2, x_3)$, то

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x_1} = \lambda X_1, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} = \lambda X_2, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x_3} = \lambda X_3.$$

Полагая $\partial^2 \varphi / \partial x_1 \partial x_2 = \partial^2 \varphi / \partial x_2 \partial x_1$ и исключая из этих равенств λ , получаем в качестве условия интегрируемости соотношение (3).

З а м е ч а н и е 2. Этот пример свидетельствует о том, что в системе, температура которой неоднородна, необязательно существует интегрирующий множитель для $d'Q$. При доказательстве существования интегрирующего множителя при помощи второго закона термодинамики мы обязательно должны потребовать *термической однородности* системы.

33. Введем внутреннюю энергию u и энтропию s на единицу массы вещества. Если

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT = g(T) dT, \quad (1)$$

где $g(T)$ зависит только от T , то из равенства

$$du = Tds - pdv \quad (2)$$

получаем

$$Tds = g(T) dT + pdv,$$

а также, согласно определению,

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = g(T). \quad (3)$$

Следовательно, c_v зависит только от T , что доказывает утверждение «а».

Далее, с помощью (1) запишем (2) в виде

$$dv = \frac{T}{p} ds - \frac{g(T)}{p} dT.$$

Отсюда следует

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{T}{p} \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p - \frac{g(T)}{p} \quad (4)$$

и

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{T}{p} \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T. \quad (5)$$

Продифференцируем (2) по T и по p

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \text{ и } \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T - p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T,$$

а затем приравняем вторые смешанные производные $\partial^2 u / \partial p \partial T$ и $\partial^2 u / \partial T \partial p$. В результате получаем соотношения Максвелла

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (6)$$

Из соотношений (5) и (6) следует равенство

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = - \frac{T}{p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \quad (7)$$

которое фактически представляет собой доказательство утверждения «б». Чтобы убедиться в этом, будем считать v функцией от $x = p/T$ и T . Тогда

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_x = - \frac{p}{T^2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_x, \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T. \quad (9)$$

Следовательно, (7) означает, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_x = 0.$$

Таким образом, v зависит только от $x = p/T$ (что и требуется доказать в п. «б»). По определению $c_p = T(\partial s/\partial T)_p$; тогда из (3) и (4) следует

$$c_p - c_v = p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Так как v зависит только от $x = p/T$, из (8) получаем

$$p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{p^2}{T^2} \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_T = -x^2 \frac{dv}{dx}.$$

Следовательно, разность $c_p - c_v$ также зависит только от x , что доказывает утверждение «в».

34. Обозначим через $C_V = (\partial U/\partial T)_V$ молярную теплоемкость при постоянном объеме, где U — внутренняя энергия на 1 моль, а V — молярный объем. Тогда, учитывая решение задачи 15, п. «а», получаем

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V. \quad (1)$$

Так как уравнение ван дер Ваальса (1.17) можно записать в виде

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad (2)$$

то правая часть соотношения (1) равна нулю, т. е. C_V не зависит от V , а зависит только от T . С помощью соотношения (1) в решении задачи 15 получаем

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \\ &= C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV. \end{aligned} \quad (3)$$

Интегрируя это выражение, находим

$$U = \int_0^T C_V dT - \frac{a}{V} + U_0 \quad (U_0 — константа). \quad (4)$$

С помощью (2) и (3) дифференциал энтропии записывается в виде

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p dV}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV, \quad (5)$$

откуда

$$S = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT + R \ln(V-b) + S_0 \quad (S_0 — константа). \quad (6)$$

35. Если считать, что $C_V = \text{const}$, то для U будет справедливо соотношение (4) в решении предыдущей задачи. В случае адиабатического квазистатического изменения соотношение (5) в решении предыдущей задачи принимает вид

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV = \frac{C_V}{T} dT + \frac{C_p - C_V}{V-b} dV = 0$$

(с учетом соотношения Майера), или

$$\frac{dT}{T} + \frac{(\gamma-1)dV}{V-b} = 0,$$

откуда следует

$$T(V-b)^{\gamma-1} = \text{const.}$$

Подставляя это равенство в уравнение состояния ван дер Ваальса, получаем

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b)^{\gamma} = \text{const.}$$

При адиабатическом расширении в вакуум (необратимом!) $U = \text{const}$, откуда следует

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right).$$

36. В решении задачи 24 было получено следующее выражение для коэффициента Джоуля—Томсона:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right]. \quad (1)$$

Используя уравнение ван дер Ваальса, записанное в приближенной (с точностью до $1/V^2$) форме, $p = nRT/V + n^2(RTb - a)/V^2$, получаем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \approx \frac{V}{T} \frac{1 + nb/V}{1 + (2n/V)(b - a/RT)} \approx \frac{V}{T} \left[1 + \frac{n}{V} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \right] \quad (2)$$

и

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \approx \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right), \quad (3)$$

где C_p — молярная теплоемкость при постоянном давлении. Для температуры инверсии T_i , при которой коэффициент Джоуля—Томсона $(\partial T/\partial p)_H = 0$, из (3) имеем

$$T_i = \frac{2a}{Rb}. \quad (4)$$

Критическая температура $T_c = 8a/27Rb$ (см. гл. 1, пример 8), откуда $T_i = 27 T_c/4$.

37. Простейший способ решения основан на использовании соотношения $(\partial H/\partial p)_T = V - T(\partial V/\partial T)_p$ (см. задачу 15, п. «б»). Подставим в него $\bar{H} = U + pV$ и приведенное в условиях задачи разложение для V ; тогда

$$(B + \beta) + 2(C + \gamma)p + \dots = \\ = \frac{1}{p}(A - TA') + (B - TB') + (C - TC')p + \dots,$$

где $A' = dA/dT$, и т. д. В пределе $p \rightarrow 0$ это уравнение переходит в уравнение $A - TA' = 0$, решение которого имеет вид $A = \text{const} \times T$. Тогда абсолютную температуру можно определить следующим образом. Измерим значения pV при различных давлениях, но при фиксированной температуре T , а затем экстраполируем эти значения: $\lim_{p \rightarrow 0} pV = A$ (фиг. 5). Проделаем такую же процедуру при температуре какой-либо другой термометрической точки, например в тройной точке воды, температура которой $T_0 = 273,16^\circ \text{K}$ точно фиксирована. Тогда искомое значение абсолютной температуры будет определяться соотношением $A/A_{\text{тр. точки}} = T/T_0$.

38. Из равенства $\delta Q = T\delta S$ вытекает следующее определение скрытой теплоты расширения:

$$L_p \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1)$$

(здесь использовано соотношение Максвелла из задачи 16, п. «в»). Если вместо T использовать θ , то

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_p \frac{d\theta}{dT}.$$

Подставляя это равенство в (1), получаем $L_p = -(\partial V/\partial \theta)_p T d\theta/dT$, или

$$\frac{d \ln T}{d\theta} = -\frac{1}{L_p} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_p = -\frac{V\alpha(\theta)}{L_p(\theta)}.$$

Интегрируя по θ , находим

$$\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) = -V \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{\alpha(\theta) d\theta}{L_p(\theta)} = f(\theta, \theta_0). \quad (2)$$

Правую часть можно определить путем численного интегрирования, используя экспериментально измеренные значения величин, входящих в подинтегральное выражение. Тогда это соотношение позволит установить связь между θ и T .

39. Подставив в соотношение (3) решения задачи 27 соотношение

$$H = \frac{M(T - \Theta)}{C}, \quad (1)$$

которое следует из равенства

$$M = \chi H = \frac{CH}{T - \Theta},$$

получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_T = -\frac{\Theta M}{C}. \quad (2)$$

Умножая оба соотношения (2) решения задачи 27 на T , а затем дифференцируя их по M и T , получаем соотношение Максвелла $(\partial S / \partial M)_T = -(\partial H / \partial T)_M$. С его помощью находим

$$\left(\frac{\partial C_M}{\partial M} \right)_T = \frac{T \partial^2 S}{\partial T \partial M} = -T \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} \right)_M = 0,$$

откуда следует, что C_M не зависит от M , а зависит только от T . Интегрируя полный дифференциал

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_M dT + \left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_T dM = C_M dT - \frac{\Theta M dM}{C},$$

получаем

$$U = \int^T C_M dT - \frac{\Theta M^2}{2C} + \text{const},$$

а интегрируя дифференциал

$$dS = \frac{dU - H dM}{T} = C_M \frac{dT}{T} - \frac{M dM}{C},$$

находим

$$S = \int^T C_M \frac{dT}{T} - \frac{M^2}{2C} + \text{const}.$$

40. Согласно первому и второму законам термодинамики,

$$dU = T dS - p dV + H dI, \quad (1)$$

где U — внутренняя энергия, S — энтропия и I — магнитный момент системы. Из (1) следует, что

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_H &= T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_H - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_H + H \left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_H, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial H} \right)_p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_p + H \left(\frac{\partial I}{\partial H} \right)_p. \end{aligned} \quad (2)$$

Так как $\partial^2 X / \partial p \partial F = \partial^2 X / \partial H \partial p$ ($X = U, S, V, I$), имеем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_p = - \left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_H. \quad (3)$$

Подставляя в (3) $I = \chi H V$, получаем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_p = -H \left[V \left(\frac{\partial \chi}{\partial p} \right)_T + \chi \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right],$$

или

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_p = H \left[\beta \chi - \left(\frac{\partial \chi}{\partial p} \right)_T \right]. \quad (4)$$

Пренебрегая зависимостью χ и $(\partial \chi / \partial p)_T$ от H , проинтегрируем обе части по H от 0 до H . Это дает

$$\ln \frac{V + \Delta V}{V} = \frac{1}{2} H^2 \left[\beta \chi - \left(\frac{\partial \chi}{\partial p} \right)_T \right], \quad (5)$$

где ΔV — изменение объема. Обычно можно считать, что $\Delta V / V \ll 1$. Разложим по этому параметру левую часть (5) и ограничимся членом первого порядка. Тогда

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{2} H^2 \left[\beta \chi - \left(\frac{\partial \chi}{\partial p} \right)_T \right].$$

41. а) Согласно примеру 5, при изотермическом процессе при постоянном объеме $\delta W_{\text{мин}} = \delta F$, поэтому

$$\left[\frac{\partial (\delta W_{\text{мин}} / T)}{\partial T} \right]_V = - \frac{\delta F}{T^2} - \frac{\delta S}{T} = - \frac{\delta U}{T^2}.$$

При постоянном объеме (работа не производится) из этого соотношения следует

$$\delta U = \delta' Q.$$

б) При изотермическом процессе при постоянном давлении $\delta W_{\text{мин}} = \delta G$, откуда

$$\left[\frac{\partial (\delta W_{\text{мин}} / T)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\delta G}{T^2} - \frac{\delta S}{T} = - \frac{\delta H}{T^2}.$$

В случае постоянного давления из этого соотношения следует

$$\delta H = \delta' Q.$$

42. Пусть уравнение состояния реального газа записано в виде

$$pV = f(p, T) = A + Bp + Cp^2 + \dots$$

С помощью соотношения $(\partial C_p / \partial p)_T = -T (\partial^2 V / \partial T^2)_p$ (см. задачу 17, п. «б».) находим

$$C_p - C_p^{(0)} = \int_0^p \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T dp = - \int_0^p \frac{T}{p} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right)_p dp,$$

где $C_p^{(0)}$ — молярная теплоемкость при нулевом давлении. Подставим в это соотношение уравнение состояния и проведем интегрирование с учетом того, что $A \sim T$, $A''(T) = 0$ (см. решение задачи 37). При этом получаем

$$C_p^{(0)} = C_p + TB''p + \frac{1}{2} TC''p^2 + \dots \quad (1)$$

Следовательно, с помощью этого соотношения можно экстраполировать значения C_p , полученные при различных p и фиксированной температуре T , и определить $C_p^{(0)}$.

43. Обозначим критическую точку через (p_c, V_c, T_c) и введем $p = p/p_c$, $b = V/V_c$, $t = T/T_c$. Тогда уравнение Дитеричи запишется в виде

$$p(2b - 1) = t \exp\left(2 - \frac{2}{tb}\right) \quad (1)$$

(см. гл. 1, задача 12). Условие равенства нулю коэффициента Джоуля — Томсона $(\partial T/\partial p)_H = 0$ означает, что $T(\partial V/\partial T)_p - V = 0$, или

$$\left(\frac{\partial b}{\partial t}\right)_p = \frac{b}{t} \quad (2)$$

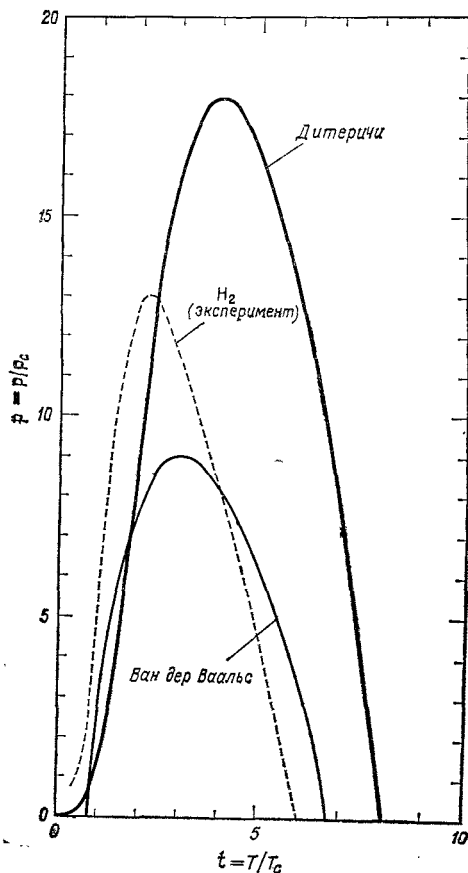
Дифференцируя (1) по t при постоянном p и подставляя туда (2) вместо $\partial b/\partial t$, получаем

$$b = \frac{4}{8-t} \quad (3)$$

Исключая с помощью этого равенства b из (1) находим

$$p = (8-t) \exp\left(\frac{5}{2} - \frac{4}{t}\right) \quad (4)$$

На фиг. 43 изображен график этой зависимости. По одну сторону от кривой темпера-



Ф и г. 43.

туры инверсии $(\partial T/\partial p)_H > 0$, т. е. при расширении газа в процессе Джоуля — Томсона происходит его охлаждение, а по другую $(\partial T/\partial p)_H < 0$, т. е. при расширении происходит нагрева-

ние газа. На фиг. 43 приведена также экспериментальная кривая для водорода H_2 . Аналогичное рассмотрение можно провести и для газа ван дер Ваальса, уравнение состояния которого в приведенных величинах имеет вид

$$\left(p + \frac{3}{b^2}\right) \left(b - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} t \quad (5)$$

(см. гл. 1, пример 8). Дифференцируя его по t , получаем

$$-\frac{6}{b^3} \left(\frac{\partial b}{\partial t}\right)_p \left(b - \frac{1}{3}\right) + \left(p + \frac{3}{b^2}\right) \left(\frac{\partial b}{\partial t}\right)_p = \frac{8}{3},$$

откуда

$$\left(\frac{\partial b}{\partial t}\right)_p = \frac{8}{3(p - 3/b^2 + 2/b^3)}. \quad (6)$$

Подставляя сюда условие $T(\partial V/\partial T)_p - V = 0$, или

$$t \left(\frac{\partial b}{\partial t}\right)_p - b = 0, \quad (7)$$

с учетом уравнения состояния (5) имеем

$$\left(p + \frac{3}{b^2}\right) \left(b - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} t = b \left(p - \frac{3}{b^2} + \frac{2}{b^3}\right),$$

откуда

$$p = \frac{9}{b} \left(2 - \frac{1}{b}\right). \quad (8)$$

Подставляя уравнение (8) в (5), находим

$$\frac{18}{b^2} \left(b - \frac{1}{3}\right)^2 = \frac{8}{3} t,$$

или

$$b = \frac{1}{3 - 2\sqrt{\frac{1}{3}t}} \quad (9)$$

Исключая с помощью (9) b из (8), получаем

$$p = 24\sqrt{3t} - 12t - 27. \quad (10)$$

Это уравнение и определяет кривую инверсии на $p-t$ -диаграмме. Как показано на фиг. 43, эта кривая имеет максимум при $t=3$, где $p=9$.

44. Коэффициент Джоуля—Томсона μ определяется (см. задачу 24) следующим образом:

$$\mu c_p = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v, \quad (1)$$

где $v (= 1/\rho)$ — удельный объем, T — абсолютная температура. Обозначим через c'_p и μ' значения коэффициентов c_p и μ в эмпирической температурной шкале θ . Они имеют вид

$$c'_p = c_p \frac{dT}{d\theta}, \quad (2a)$$

$$\mu' = \left(\frac{\partial \theta}{\partial p} \right)_h = \mu \frac{dT}{d\theta}. \quad (2b)$$

Аналогично

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p \frac{d\theta}{dT}. \quad (3)$$

Если θ — температура, определяемая с помощью газового термометра, то $\theta = \text{const} \times v$, откуда $\partial v / \partial \theta = v / \theta$. Следовательно, соотношение (1) с учетом (3) будет иметь вид

$$\mu' c'_p = \frac{T}{\theta} \frac{d\theta}{dT} v - v,$$

или

$$\frac{d \ln \theta}{d \ln T} = 1 + \mu' c'_p \rho \equiv f(\theta), \quad (4)$$

откуда

$$\ln \frac{T_1}{T_0} = \int_{\theta_0}^{\theta_1} \frac{d\theta}{\theta f(\theta)}, \quad (5)$$

где функция $f(\theta)$ определяется соотношением (4) и может быть вычислена по измеренным значениям плотности ρ , удельной теплоемкости c'_p и коэффициента Джоуля — Томсона μ' . Если известно значение T_0 , соответствующее какой-либо стандартной точке θ_0 , то калибровку T_1 и θ_1 можно осуществить, проводя численное интегрирование соотношения (5).

45. Согласно соотношению (1) решения предыдущей задачи, имеем

$$T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = v + \mu c_p,$$

откуда следует, что

$$\frac{dT}{T} = \frac{dv}{v + \mu c_p} = \frac{dv}{v} \frac{1}{1 + \rho \mu c_p} = - \frac{d\rho}{\rho} \frac{1}{1 + \rho \mu c_p}.$$

Подставим сюда

$$\frac{d \ln \rho}{d\theta} = -\alpha (1 + \alpha \theta)^{-1} \quad (\alpha = 0,003669)$$

и проинтегрируем; в результате получим

$$\ln \frac{T}{T_0} = \int_0^t \frac{\alpha d\theta}{1 + \alpha \theta} \frac{1}{1 + \rho \mu c_p}.$$

Пусть $T = 100 + T_0$ ($t = 100$), тогда

$$\ln \left(1 + \frac{100}{T_0} \right) = \int_0^{100} \frac{\alpha d\theta}{1 + \alpha\theta} \frac{1}{1 + \rho\mu c_p}. \quad (1)$$

В первом приближении $(1 + \rho\mu c_p)^{-1} \approx 1$, тогда $T_0 \approx 1/\alpha$. В следующем приближении положим

$$(1 + \rho\mu c_p)^{-1} = 1 + f \quad (2)$$

и запишем (1) в виде

$$\ln \left(1 + \frac{100}{T_0} \right) = \ln (1 + 100\alpha) + \alpha \int_0^{100} \frac{f(\theta)}{1 + \alpha\theta} d\theta. \quad (3)$$

Далее можно записать T_0 в виде $T_0 = \alpha^{-1} + x$, тогда (3) примет вид

$$\ln \left[\frac{1 + x\alpha/(1 + 100\alpha)}{1 + x\alpha} \right] = \alpha \int_0^{100} \frac{f(\theta)}{1 + \alpha\theta} d\theta. \quad (4)$$

Так как x и $x\alpha/(1 + 100\alpha)$ малы по сравнению с α , левую часть соотношения (4) можно разложить в ряд и ограничиться лишь членом первого порядка по x . Тогда

$$x \left(\frac{1}{1 + 100\alpha} - 1 \right) = \int_0^{100} \frac{f(\theta)}{1 + \alpha\theta} d\theta \equiv \int_0^{100} g(\theta) d\theta. \quad (5)$$

Функцию $g(\theta) = f(\theta)/(1 + \alpha\theta)$ можно найти по численным данным, приведенным в таблице.

θ , град	$f(\theta)$	$g(\theta)$
0	-0,00329	-0,00329
25	-0,00258	-0,00235
50	-0,00198	-0,00167
75	-0,00153	-0,00120
100	-0,00121	-0,00088

Укажем необходимые соотношения между различными физическими единицами: $1 \text{ кал} = 4,18 \cdot 10^7 \text{ эрг}$, $1 \text{ кГ/см}^2 = 0,98 \cdot 10^6 \text{ ед. СГС}$, откуда $\rho\mu c_p = \rho\mu' c_p' \cdot 4,18 \cdot 10^7 / 0,98 \cdot 10^6$ (где μ' и c_p' — значения в использованных в условии задачи единицах). Так как величина α задана лишь четырьмя значащими цифрами, для x необходимо только две цифры. Поэтому

в рассматриваемой задаче можно ограничиться приближенным интегрированием. При этом из (5) получаем

$$-0,269 x = -0,183,$$

или

$$x = 0,68,$$

откуда

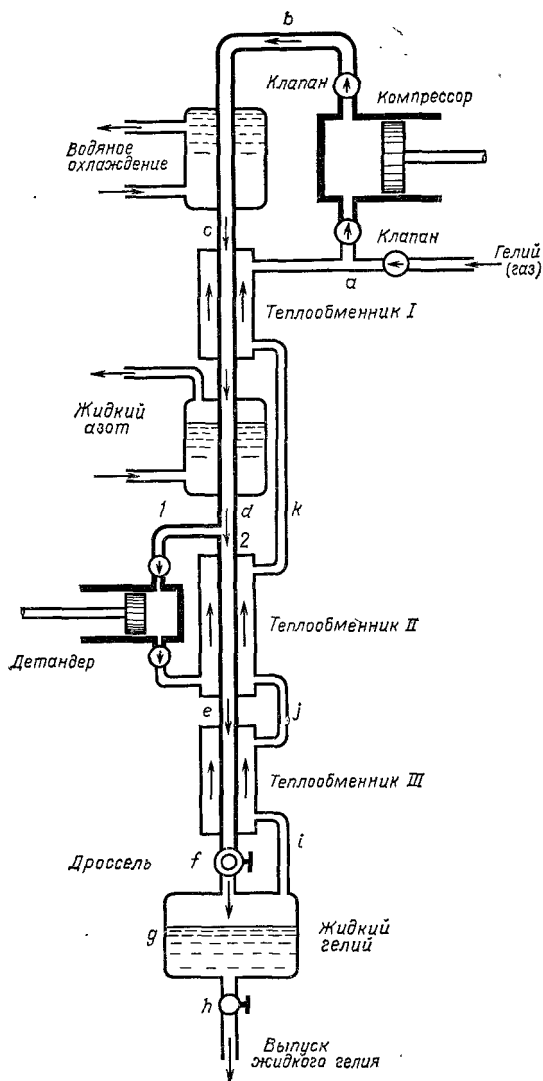
$$T_0 = (0,003669)^{-1} + 0,68 = 273,2.$$

ОТСТУПЛЕНИЕ 7

Ожижитель гелия Капицы. В 1908 г. Каммерлинг Оннесу удалось получить в жидком состоянии гелий, последний из так называемых «вечных» газов. Трудность ожижения гелия объясняется тем, что для него температура инверсии эффекта Джоуля — Томсона очень низка. Поэтому для того, чтобы иметь возможность использовать эффект Джоуля — Томсона, необходимо предварительно охладить гелий до температуры жидкого водорода. В методе Каммерлинг Оннеса эффект Джоуля — Томсона использовался поэтапно; сначала он применялся для охлаждения водорода, а затем гелия. В настоящее время наиболее распространен метод, в котором на первом этапе охлаждение производится не водородом, а путем адиабатического расширения. Метод адиабатического расширения впервые был использован Клодом и Хейлавдом при получении жидкого воздуха, а затем П. Л. Капица применил его для гелия. Примером ожижителя такого рода может служить машина Коллинза.

Чтобы представить себе основные процессы, происходящие при ожижении, рассмотрим фиг. 44—46, где схематически изображены ожижитель, его $S - T$ -диаграмма и энтропия гелия. Для простоты тепловую изоляцию системы будем считать идеальной, а падение давления вдоль трубок — пренебрежимо малым. В процессе $a \rightarrow b$ при температуре T_1 ($\sim 300^\circ \text{K}$) производится сжатие газообразного гелия от давления p_1 ($\sim 1 \text{ атм}$) до более высокого давления p_2 (например, 15 атм). Это сжатие происходит адиабатически, поэтому оно сопровождается увеличением температуры газа. Затем газ охлаждается ($b \rightarrow c$) водой до температуры T_1 . Далее газ охлаждается ($c \rightarrow d$) до температуры T_3 ($\sim 77^\circ \text{K}$) с помощью жидкого азота, протекающего через теплообменник I.

Затем поток газа разделяется на два потока 1 и 2, первый из них попадает в детандер, где газ расширяется при адиабатических условиях. При этом (энтропия постоянна, $\Delta S = 0$) газ охлаждается от T_3 до T_4 ($d \rightarrow j$) и проходит через теплообменник II, охлаждая другой поток (2) газообразного гелия. После этого он возвращается в компрессор ($j \rightarrow a$). Поток 2 при прохождении теплообменника II охлаждается до температуры T_4 ($d \rightarrow e$). Затем этот поток через клапан Джоуля — Томсона поступает в контейнер для жидкого гелия. Температура газа, проходящего через клапан, должна быть меньше температуры инверсии эффекта Джоуля — Томсона, чтобы могло происходить охлаждение газа за счет этого эффекта. При этом часть газа сжижается (h). Остальной газ возвращается в теплообменник III ($i \rightarrow j$). Последний служит для охлаждения потока поступающего газа ($e \rightarrow f$) до температуры T_5 , при которой работает клапан Джоуля — Томсона. Далее этот газ соединяется в точке j с потоком 1 и возвращается в компрессор ($j \rightarrow a$).



Ф и г. 44. Принципиальная [схема] ожижителя
Капицы для гелия.

Значение к. п. д. всего процесса ожижения можно вычислить следующим образом. Процесс Джоуля — Томсона ($f \rightarrow g$) характеризуется равенством

$$H_f = H_g \quad (\Delta H = 0),$$

где H — энтальпия на 1 моль газообразного гелия, а индексы соответствуют точкам диаграммы. С другой стороны,

$$H_g = \eta_0 H_h + (1 - \eta_0) H_i,$$

где η_0 — относительное количество газа, ожиженного в точке g , а индексами h и i помечены значения энтальпии соответственно в жидком и газообразном состояниях. При охлаждении газа на участке $e \rightarrow f$ потоку газа, идущему из контейнера для жидкости ($i \rightarrow j$), передается тепло $H_e - H_f$. Следовательно,

$$H_e - H_f = (1 - \eta_0) (H_j - H_i).$$

Исключая из этих уравнений H_f и H_g , получаем

$$\eta = x\eta_0 = x \frac{H_j - H_e}{H_j - H_h},$$

где x — доля газа в потоке 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Échelle Internationale Pratique de Température de 1948, Edition amendée de 1960, Paris, 1960.
2. Carathéodory C., Math. Ann., **61**, 355 (1909).
3. Born M., Phys. Zs., **22**, 218, 249, 282 (1921).
4. Wilson A. H., Thermodynamics and Statistical Mechanics, Cambridge, 1957.

Термодинамические функции и условия равновесия

В этой главе в качестве нового принципа вводится третий закон термодинамики, однако основная задача заключается в том, чтобы создать у читателя возможно более ясное представление относительно общей структуры термодинамики. Применение различных термодинамических функций и составление уравнений для них несколько напоминают математические упражнения. Мы надеемся, что читатель не запутается в этих расчетах и сумеет проследить физические идеи, которые в них заключены. Здесь еще раз приводится формулировка условий теплового равновесия, поскольку именно они лежат в основе применения термодинамики. В связи с этим обсуждаются термодинамические неравенства и принцип Ле-Шателье — Брауна и рассматривается их применение к простым системам.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

§ 1. Термодинамические функции

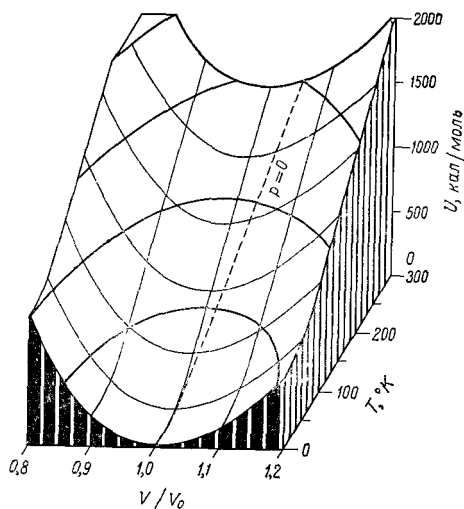
Система в состоянии термодинамического равновесия характеризуется *термодинамическими функциями* (или *термодинамическими потенциалами*), которые представляют собой экстенсивные величины — функции соответствующих независимых переменных. Все термодинамические величины, характеризующие данную систему, могут быть получены как частные производные термодинамических функций, а так называемые термодинамические уравнения представляют собой связи между этими величинами (*аналитическая формулировка термодинамики*). Термодинамика может дать только общие сведения относительно формы термодинамических функций (см. § 8), но не может определить их конкретный вид для каждой частной системы. Эта зависимость должна устанавливаться эмпирически или с помощью статистической механики.

Каждая термодинамическая функция зависит от своего набора переменных. Эти переменные называются *естественными независимыми переменными*. Если термодинамическая функция задана

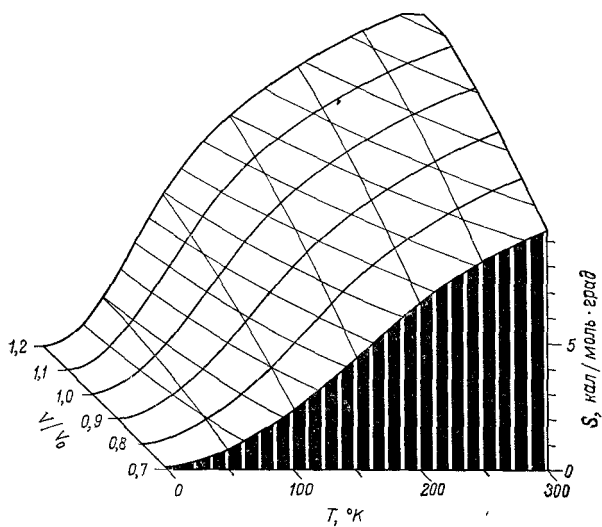
Термодинамические функции (определение)	Естественные переменные	Полный дифференциал
Внутренняя энергия U	S, V, N_i	$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dN_i$ (3.1)
Энтальпия $H = U + pV$	S, p, N_i	$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dN_i$ (3.2)
Свободная энергия Гельмгольца (или просто свободная энергия) $F = U - TS$	T, V, N_i	$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dN_i$ (3.3)
Свободная энергия Гиббса * (или термодинамический потенциал) $G = F + pV = \sum N_i \mu_i$	T, p, N_i	$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dN_i$ (3.4)
Большой потенциал ** $J = -pV = F - G$	T, V, μ_i	$dJ = -SdT - pdV - \sum N_i d\mu_i$ (3.5)
Энтропия S	U, V, N_i	$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV - \sum \frac{\mu_i}{T} dN_i$ (3.6)
Функция Массье $\Psi = -\frac{F}{T}$	$\frac{1}{T}, V, N_i$	$d\Psi = -Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T}dV - \sum \frac{\mu_i}{T} dN_i$ (3.7)
Функция Планка $\Phi = -\frac{G}{T}$	$\frac{1}{T}, p, N_i$	$d\Phi = -Hd\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{V}{T}dp - \sum \frac{\mu_i}{T} dN_i$ (3.8)
Функция Крамерса $q = -\frac{J}{T}$	$\frac{1}{T}, V, \frac{\mu_i}{T}$	$dq = -Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T}dV + \sum N_i d\left(\frac{\mu_i}{T}\right)$ (3.9)

* В литературе на русском языке принято называть эту функцию термодинамическим потенциалом Гиббса, или просто потенциалом Гиббса. — Прим. ред.

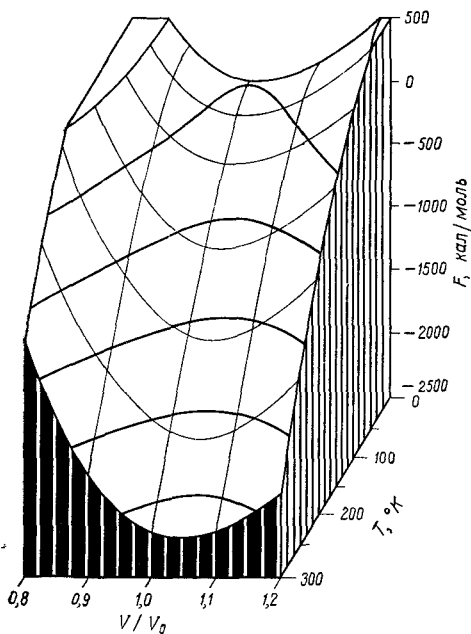
** Эта функция не имеет общепринятого названия. В современной литературе по статистической термодинамике ее иногда называют большим потенциалом, так как она связана со статистической суммой для большого канонического ансамбля.



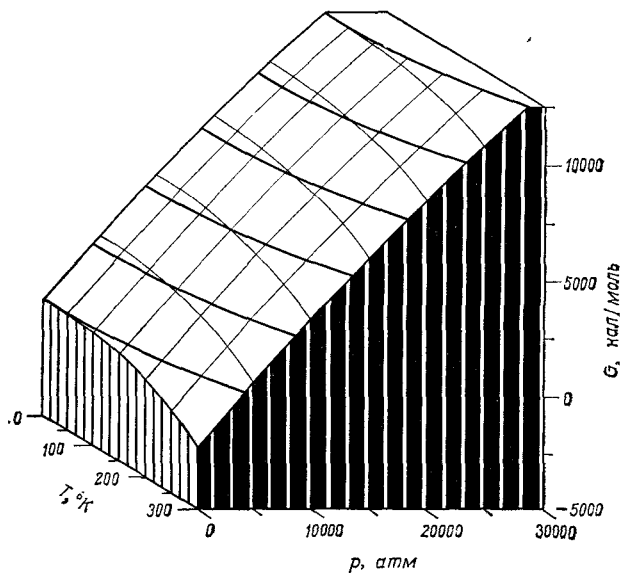
Ф и г. 47а. Внутренняя энергия натрия.



Ф и г. 47б. Энтропия натрия.



Ф и г. 47в. Свободная энергия натрия.



Ф и г. 47г. Термодинамический потенциал натрия.

как функция естественных независимых переменных, то термодинамические свойства системы определены полностью. Если же она задана как функция другого набора независимых переменных, то для определения всех термодинамических свойств этого недостаточно. [Для примера можно сравнить два случая, когда заданы функции $U(S, V)$ и $U(T, V)$.] В табл. 2 приведены основные термодинамические функции для однородной системы, их естественные переменные и полные дифференциалы.

Поверхности, изображающие некоторые термодинамические функции для твердого натрия, приведены на фиг. 47а — 47г.

§ 2. Преобразование Лежандра

В общем случае термодинамическая функция L естественных независимых переменных $x, y, z, \dots$ имеет следующий полный дифференциал (пфафхова форма):

$$dL = Xdx + Ydy + Zdz + \dots \quad (3.10)$$

Здесь $X, Y, Z, \dots$ — функции переменных $x, y, z, \dots$. Преобразованием Лежандра называется следующее преобразование функции L и независимых переменных:

$$\begin{aligned} L &\rightarrow \bar{L} = L - Xx, \\ x, y, z, \dots &\rightarrow X, y, z, \dots, \end{aligned} \quad (3.11)$$

тогда

$$d\bar{L} = -xdX + Ydy + Zdz + \dots$$

Различные термодинамические функции, приведенные в таблице, получаются с помощью соответствующих преобразований Лежандра из функций U или S . Кроме функций, приведенных в табл. 2, существует большое количество других разнообразных термодинамических функций, которые можно получить, например, из внутренней энергии $U(S, V, x_1, x_2, \dots, N_1, N_2, \dots)$, осуществляя последовательно преобразования Лежандра по переменным $x_1, x_2, \dots, X_1, X_2, \dots$. Эти переменные могут представлять собой напряженность электрического поля, напряженность магнитного поля, натяжение и т. д. Поэтому довольно трудно подобрать подходящее название каждой такой термодинамической функции.

§ 3. Уравнение Гиббса — Дюгема

Уравнение Гиббса — Дюгема имеет вид

$$S dT - V dp + \sum_j N_j d\mu_j = 0. \quad (3.12)$$

Здесь в явном виде рассматривается лишь работа, связанная с изменением давления. Поскольку числа частиц $N_1, N_2, \dots$, от которых зависит потенциал Гиббса, являются экстенсивными переменными, то, как легко видеть,

$$G(T, p, \alpha N_1, \alpha N_2, \dots) = \alpha G(T, p, N_1, N_2, \dots).$$

Дифференцируя это соотношение по α и полагая $\alpha = 1$, получаем¹⁾

$$\sum_j N_j \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T, p, N'} = G \text{ (уравнение Эйлера).}$$

Но так как в соответствии с (3.4)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T, p, N'} = \mu_j,$$

можно записать

$$G = \sum_j N_j \mu_j (= \sum_j n_j \bar{G}_j). \quad (3.13)$$

Подставляя этот результат в выражение (3.4) для dG , получаем (3.12).

§ 4. Определение термодинамических величин и термодинамические соотношения

1. *Теплоемкость, удельная теплоемкость.* С помощью соотношений (1.10) и (2.12) имеем:

теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V; \quad (3.14a)$$

теплоемкость при постоянном давлении

$$C_P = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (3.14b)$$

2. *Первые производные термодинамических функций.* Из (3.1) — (3.9) имеем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} = -p, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N'_j} = \mu_j, \quad (3.15)^2$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{U, V, N'_j} = -\frac{\mu_j}{T}, \quad (3.16)$$

¹⁾ Через N'_j обозначена совокупность чисел $N_i, i = 1, 2, \dots$, при $i \neq j$.

²⁾ Индекс N при производной обозначает дифференцирование, при котором все $N_1, N_2, \dots$ остаются постоянными.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N} = -p, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N_j}\right)_{T, V, N'_j} = \mu_j, \quad (3.17)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, N} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, N} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N_j}\right)_{T, p, N'_j} = \mu_j. \quad (3.18)$$

Производных от других термодинамических функций мы не приводим.

3. *Удельные молярные величины.* В многокомпонентной системе с компонентами $j=1, 2, \dots$ соотношение

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_j} = \bar{\Phi}_j \quad (3.19)$$

определяет удельную молярную величину; здесь n_j — число молей j -го компонента, а Φ — некоторая экстенсивная переменная. Например,

$$\bar{U}_j = \frac{\partial U}{\partial n_j} \quad (\text{удельная молярная энергия}),$$

$$\bar{H}_j = \frac{\partial H}{\partial n_j} \quad (\text{удельная молярная энтальпия}),$$

$$\bar{S}_j = \frac{\partial S}{\partial n_j} \quad (\text{удельная молярная энтропия}),$$

$$\bar{V}_j = \left(\frac{\partial V}{\partial n_j}\right)_p \quad (\text{удельный молярный объем}),$$

$$\bar{G}_j = \frac{\partial G}{\partial n_j} \quad (\text{удельный молярный термодинамический потенциал}).$$

В частности, $\bar{G}_j$ есть не что иное, как химический потенциал на 1 моль¹⁾.

4. *Теоремы взаимности (соотношения Максвелла).* Если выражение (3.10) является полным дифференциалом, то

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x} \quad \text{и т. д.} \quad (3.20)$$

Эти соотношения являются условием того, что левая часть уравнения (3.10) представляет собой точный полный дифференциал (условие интегрируемости, или условие существования функции L). Легко написать уравнения, соответствующие условию (3.20), для дифференциалов (3.1) — (3.9). Конечно, не все эти условия, называемые *соотношениями Максвелла*, являются независимыми (см. замечание к примеру 2). Из соотношений (3.17) и (3.18) имеем,

¹⁾ В связи с этим существуют различные наименования величины $\bar{G}_j$ — удельная молярная свободная энергия, свободная энергия Гиббса на 1 моль, молярная свободная энергия и т. д.).

например,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}, \quad (3.21a)$$

а из (3.7) —

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{\partial}{\partial (1/T)} \left(\frac{p}{T}\right)_{V,N} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} - p. \quad (3.21b)$$

Некоторые из этих соотношений мы уже получали в примерах и задачах гл. 2, однако в этой главе мы исследуем их более систематически.

5. Соотношения, получаемые преобразованием переменных. Термодинамические функции и получаемые из них термодинамические величины не всегда рассматриваются как функции своих естественных переменных. В термодинамике часто бывает необходимо производить ту или иную замену независимых переменных и выводить соотношения между различными производными. При этом часто используется формула (1.23)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{(\partial z/\partial y)_x}{(\partial z/\partial x)_y}, \quad (3.22a)$$

или в более удобном для запоминания виде

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \quad (3.22b)$$

При преобразовании переменных удобно использовать якобианы

$$\frac{\partial(u, v, \dots)}{\partial(x, y, \dots)} = \frac{\partial(u, v, \dots)/\partial(\xi, \eta, \dots)}{\partial(x, y, \dots)/\partial(\xi, \eta, \dots)}, \quad (3.23)$$

в частности,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y,z,\dots} = \frac{\partial(u, y, z, \dots)}{\partial(x, y, z, \dots)}. \quad (3.24)$$

§ 5. Третий закон термодинамики (теорема Нернста — Планка)

Энтропия химически однородного тела конечной плотности при стремлении температуры к абсолютному нулю стремится к предельному значению, не зависящему от давления, плотности или фазы. Удобно поэтому принимать состояние при 0° К за некоторое начальное состояние [см. соотношение (2.11)] и считать, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0 \equiv 0. \quad (3.25)$$

Тогда энтропия произвольного состояния определяется однозначным образом. Найденную таким образом энтропию называют иногда абсолютной энтропией.

Из этой теоремы можно вывести несколько важных следствий. *то-первых, никакими способами нельзя достичь абсолютного нуля Температуры* (недостижимость абсолютного нуля) и, *во-вторых, теплоемкость, коэффициент теплового расширения и некоторые другие аналогичные величины должны стремиться к нулю при температуре, стремящейся к нулю*. Теорема Нернста — Планка имеет большое значение для изучения химических реакций (см. гл. 4, § 15).

Если говорить об истории вопроса, то эта теорема была выведена из целого ряда экспериментальных фактов и поэтому представляет собой, как и другие законы термодинамики, эмпирически установленный принцип. Вместе с нулевым, первым и вторым законами он образует систему основных аксиом, на которых покоится логическая схема термодинамики.

С точки зрения статистической механики, в которой используется атомистический подход, третий закон является следствием квантовомеханической природы микроскопического движения материи.

§ 6. Равновесие двух систем

Если две системы A и B находятся в термодинамическом контакте, то в зависимости от природы контакта возможны следующие условия равновесия:

1) механическое взаимодействие (механическое равновесие):

$$p_A = p_B \text{ и т. д. } ^1); \quad (3.26a)$$

2) тепловое взаимодействие (тепловой обмен): $T_A = T_B$; (3.26б)

3) материальное взаимодействие (обмен частицами вещества):

$$\mu_j^A = \mu_j^B. \quad (3.26в)$$

Доказательство. Если мы рассматриваем изолированную систему, то условие равновесия для составной системы имеет вид (см. гл. 2, § 10)

$$S_A + S_B = \max. \quad (3.27)$$

Поскольку система $A + B$ является изолированной, имеем также дополнительные условия

$$U_A + U_B = \text{const}, \quad V_A + V_B = \text{const}, \quad N_j^A + N_j^B = \text{const}, \\ j = 1, 2, \dots$$

¹⁾ В случае неплоской границы и отличного от нуля поверхностного натяжения давление не будет одинаковым. Подобные случаи здесь не рассматриваются (см. гл. 4, § 3).

Эти условия можно записать следующим образом:

$$\delta S_A + \delta S_B = 0, \quad (3.27')$$

$$\delta U_A + \delta U_B = 0, \quad \delta V_A + \delta V_B = 0, \quad \delta N_j^A + \delta N_j^B = 0, \\ j = 1, 2, \dots \quad (3.27'')$$

С помощью (3.6) перепишем соотношение (3.27') в виде

$$\frac{\delta U_A}{T_A} + \frac{p_A}{T_A} \delta V_A - \sum \frac{\mu_j^A}{T_A} \delta N_j^A + \frac{\delta U_B}{T_B} + \frac{p_B}{T_B} \delta V_B - \sum \frac{\mu_j^B}{T_B} \delta N_j^B = 0$$

или, учитывая (3.27''),

$$\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \delta U_A + \left(\frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} \right) \delta V_A - \sum \left(\frac{\mu_j^A}{T_A} - \frac{\mu_j^B}{T_B} \right) \delta N_j^A = 0.$$

Условия (3.26a) — (3.26в) можно получить отсюда, рассматривая различные возможные изменения состояния при заданных ограничениях.

§ 7. Условия равновесия для заданного термостата

Условие теплового равновесия было сформулировано в гл. 2, § 10, и гл. 3, § 6. Подойдем теперь к нему с более общей точки зрения.

Общее условие равновесия. Пусть рассматриваемая система находится в контакте с термостатом, характеризующимся температурой $T^{(e)}$, давлением $p^{(e)}$, химическим потенциалом j -го компонента $\mu_j^{(e)}$ ($j = 1, 2, \dots$), и пусть на нее действуют силы $X_i^{(e)}$. Если состояние системы претерпевает виртуальное смещение, определяемое величинами δU , δS , δV , δN_j ($j = 1, 2, \dots$) и δx_i ($i = 1, 2, \dots$) при вышеупомянутых условиях, то в соответствии с первым законом [см. (1.5)] имеем

$$\delta'Q = \delta U + p^{(e)}\delta V - \sum_i X_i^{(e)}\delta x_i - \sum_j \mu_j^{(e)}\delta N_j.$$

В силу второго закона такое смещение не может реализоваться, если

$$\delta U - T^{(e)}\delta S + p^{(e)}\delta V - \sum_i X_i^{(e)}\delta x_i - \sum_j \mu_j^{(e)}\delta N_j > 0. \quad (3.28)$$

Это и есть условие равновесия в его наиболее общей форме.

Из неравенства (3.28) следует, что для функции $U(S, V, x_1, x_2, \dots, N_1, N, \dots)$ должны выполняться следующие условия:

$$\begin{aligned}\frac{\partial U}{\partial S} &= T = T^{(e)}, & -\frac{\partial U}{\partial V} &= p = p^{(e)}, \\ \frac{\partial U}{\partial x_i} &= X_i = X^{(e)}, & i &= 1, 2, \dots, \\ \frac{\partial U}{\partial N_j} &= \mu_j = \mu_j^{(e)}, & j &= 1, 2, \dots,\end{aligned}\quad (3.29)$$

которые представляют собой условия равновесия между системой и термостатом. Эти условия являются следствием равенства нулю вариации первого порядка левой части неравенства (3.28). Отноительно величин второго порядка см. § 8.

Для различных частных случаев соотношение (3.28) можно представить в следующем виде.

Условия равновесия для замкнутой системы в случае, когда работа связана только с изменением объема, будут иметь вид:

$$\delta U > 0 \text{ в случае постоянного объема } V \text{ и энтропии } S \text{ системы;} \quad (3.30a)$$

$$\delta H > 0 \text{ в случае постоянного давления } p = p^{(e)} \text{ и энтропии } S \text{ системы} \quad (3.30б)$$

$$\delta S < 0 \text{ для адиабатического перехода;} \quad (3.30в)$$

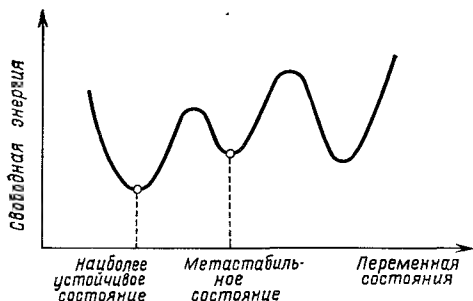
$$\delta F > 0 \text{ в случае постоянного объема } V \text{ системы и } T = T^{(e)}; \quad (3.30г)$$

$$\delta G > 0 \text{ для постоянного давления } p = p^{(e)} \text{ и } T = T^{(e)}. \quad (3.30д)$$

Устойчивость теплового равновесия. В статике максимум потенциала соответствует неустойчивому равновесию; в термодинамике, однако, неустойчивое равновесие не может существовать. Неравенства (3.28) или (3.30а) — (3.30д) означают, что необходимым условием равновесия является равенство нулю вариации первого порядка. Выполнение этого условия не гарантирует, однако, устойчивости равновесия. Необходимо, чтобы условие минимума или максимума удовлетворялось и во втором (или более высоких) порядке (см. § 8).

Метастабильное равновесие. Рассмотрим случай, когда F имеет более чем два минимума при постоянных, например, T и V , как показано на фиг. 48. При таких условиях наиболее устойчивым является состояние, соответствующее наименьшему значению свободной энергии. Наоборот, состояние, соответствующее самому

мелкому минимуму, является метастабильным равновесным состоянием. Метастабильное состояние реализуется в действительности почти так же часто, как и стабильное состояние (примеры: переохлажденное или перенасыщенное состояние), однако оно



Ф и г. 48.

разрушается спонтанно или с помощью какого-либо «спускового» механизма, причем система переходит в устойчивое состояние с меньшим значением свободной энергии.

§ 8. Термодинамические неравенства

Чтобы состояние, определяемое уравнениями (3.29), было равновесным, левая часть неравенства (3.28) должна оставаться положительной при любом изменении параметров состояния термостата. Запишем для простоты [см. (2.15)]:

$$(S, V, x_1, x_2, \dots, N_1, N_2, \dots) = (Y_1, Y_2, \dots), \quad (3.31a)$$

$$(T, -p, X_1, X_2, \dots, \mu_1, \mu_2, \dots) = (y_1, y_2, \dots) \left(y_i = \frac{\partial U}{\partial Y_i} \right). \quad (3.31b)$$

Так как вариация второго порядка имеет вид

$$\delta_2 U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_k \frac{\partial^2 U}{\partial Y_i \partial Y_k} \delta Y_i \delta Y_k = \frac{1}{2} \sum_i \delta y_i \delta Y_i,$$

то вышеприведенное условие означает

$$\sum_i \sum_k \frac{\partial^2 U}{\partial Y_i \partial Y_k} \delta Y_i \delta Y_k \geq 0, \quad (3.32a)$$

или

$$\sum_i \delta y_i \delta Y_i \equiv \delta T \delta S - \delta p \delta V + \sum \delta X_i \delta x_i + \sum \delta \mu_j \delta N_j \geq 0. \quad (3.32b)$$

Условие (3.32б) является более общим, чем (3.32а); например, если в качестве независимых переменных вместо (3.31а) выбрать $(y_1, y_2, \dots, y_r, Y_{r+1}, Y_{r+2}, \dots)$, то получим

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_j} \right)_{y_j' Y_{r+1} \dots} \delta y_i \delta y_j + \sum_{i=1}^r \sum_{k \geq r+1} \left(\frac{\partial Y_i}{\partial Y_k} \right)_{y, Y_k'} \delta y_i \delta Y_k + \\ + \sum_{i=1}^r \sum_{k \geq r+1} \left(\frac{\partial y_k}{\partial y_i} \right)_{y_i' Y_{r+1} \dots} \delta y_i \delta Y_k + \\ + \sum_{k \geq r+1} \sum_{l \geq r+1} \left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_l} \right)_{y, Y_l'} \delta Y_k \delta Y_l \geq 0. \quad (3.32в) \end{aligned}$$

Условие положительности вариации второго порядка. Чтобы вариация второго порядка, т. е. квадратичная форма (3.32а) или (3.32в), была положительна, должны быть положительными главные миноры матрицы ее коэффициентов ¹⁾. Например, для формы (3.32а) имеем

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_1}^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_1} \partial Y_{k_2}} & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_1} \partial Y_{k_n}} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_2} \partial Y_{k_1}} & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_2}^2} & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_2} \partial Y_{k_n}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_n} \partial Y_{k_1}} & \dots & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_n}^2} \end{vmatrix} \geq 0 \quad (n=1, 2, \dots). \quad (3.33)$$

¹⁾ Квадратичная форма

$$\Phi = \sum_i^m \sum_{k=1}^m a_{ik} x_i x_k$$

может быть приведена к диагональному виду

$$\Phi = \sum_{i=1}^m a_i y_i^2$$

с помощью ортогонального преобразования $x_i = \sum T_{ik} y_k$. Положительная определенность Φ означает, что все собственные значения $a_1, \dots, a_n$ матрицы $A = (a_{ik})$ положительны. Так как $a_1 \dots a_n = \det T^{-1} A T = -\det T^{-1} \det A \det T = \det A$ (поскольку $\det T = \det T^{-1} = 1$), то $\det A$ должен быть положительным. Главным минором матрицы A называется определитель $n \times n$ матрицы, составленной из матрицы A путем выбора соответствующих n столбцов и строк $(i_1, i_2, \dots, i_n)$. Квадратичная форма, соответствующая этой матрице, является частным случаем формы Φ , получающимся при условии, что только определенные x_i могут принимать конечные значения. Следовательно, эта квадратичная форма должна быть положительной. С помощью аналогичных соображений приходим к выводу, что сам главный минор должен быть положительным. Таким образом, получаем, что для положительно определенной формы Φ все главные миноры должны быть положительными.

Здесь $Y_{k_1}, \dots, Y_{k_n}$ представляют собой n произвольных переменных из совокупности $Y_1, Y_2, \dots$. Аналогичные условия можно написать и для (3.32в).

Термодинамические неравенства (1). а) Простейшее из условий (3.33) заключается в том, что все диагональные элементы матрицы коэффициентов (3.32а) или (3.32в) должны быть положительны:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial Y_k^2} = \left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_k} \right)_{Y_{k'}} \geq 0, \quad (3.34a)$$

или

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{y_i', Y_{r+1}, \dots} \geq 0, \quad \left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_k} \right)_{y_1, \dots, y_r, Y_{k'}} \geq 0. \quad (3.34b)$$

Например,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} \geq 0 \quad (C_V \geq 0), \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = \frac{T}{C_P} \geq 0 \quad (C_P \geq 0), \quad (3.35a)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \leq 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \leq 0, \quad (3.35b)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_i'} \geq 0, \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_i'} \geq 0. \quad (3.35в)$$

б) Следующим простейшим условием является условие положительности определителя минора второго порядка. Например,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 - - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \geq 0 \quad (3.36)$$

(см. пример 5).

Термодинамические неравенства (2). Если в качестве переменных в (3.31а) или (3.31б) взять $(Y_1, Y_2, \dots)$ и $(y_1, y_2, \dots)$, то получим, что должны выполняться неравенства

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i} \right)_{y_k} < \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i} \right)_{Y_k}, \quad (3.37a)$$

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{Y_k} < \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{y_k}; \quad (3.37b)$$

например,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P < \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V, \text{ или } \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V < \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P, \text{ так что } C_V < C_P, \quad (3.38a)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T > \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S, \quad \left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \right| > \left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right|. \quad (3.38b)$$

Доказательство соотношений (3.37а):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i} \right)_{y_k} &= \frac{\partial (y_i, y_k)}{\partial (Y_i, y_k)} = \frac{\partial (y_i, y_k)}{\partial (Y_i, Y_k)} \frac{\partial (Y_i, Y_k)}{\partial (Y_i, y_k)} = \\ &= \frac{(\partial y_i / \partial Y_i)_{Y_k} (\partial y_k / \partial Y_k)_{Y_i} - (\partial y_i / \partial Y_k)_{Y_i} (\partial y_k / \partial Y_i)_{Y_k}}{(\partial y_k / \partial Y_k)_{Y_i}} = \\ &= \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i} \right)_{Y_k} - \frac{(\partial y_i / \partial Y_k)_{Y_i}^2}{(\partial y_k / \partial Y_k)_{Y_i}} < \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i} \right)_{Y_k}. \quad (3.39) \end{aligned}$$

Здесь мы использовали уравнение (3.34а) и соотношение Максвелла

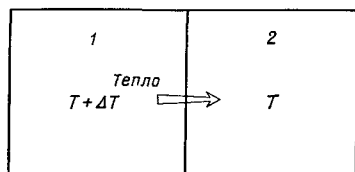
$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_k} \right)_{Y_i} = \left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_i} \right)_{Y_k} = \frac{\partial^2 U}{\partial Y_i \partial Y_k}.$$

Аналогичным образом доказывается неравенство (3.37б) (см. задачу 11).

§ 9. Принцип Ле-Шателье — Брауна

Принцип Ле-Шателье. Если система в состоянии равновесия подвергается воздействию A , то прямая реакция системы a будет такова, чтобы уменьшить действие A . Этот принцип представляет собой физическую интерпретацию неравенств (3.34а) и (3.34б), выражающих условие устойчивости равновесия.

Пример. Пусть два тела 1 и 2 находятся в равновесии при температуре T (фиг. 49). Предположим, что равновесие нарушилось, например увеличилась температура тела 1 (действие A);



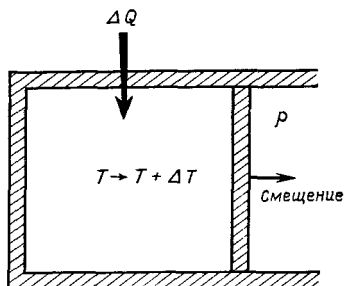
Ф и г. 49.

тогда тепло будет переходить от тела 1 к телу 2 (реакция a). Это приводит к уменьшению разности температур ΔT . Наличие потока тепла δQ означает уменьшение энтропии $\delta S = -\delta Q/T$ тела 1: так как $(\partial T / \partial S)_V = T/C_V > 0$, то температура тела 1 уменьшается на величину $\delta T = (T/C_V) \delta S = -\delta Q/C_V$.

З а м е ч а н и е. Действие A и соответствующая прямая реакция a определяются изменением сопряженных термодинамических величин (y_i и Y_i или Y_i и y_i).

Принцип Ле-Шателье — Брауна. Если система в состоянии равновесия подвергается воздействию A , то обусловленная этим воздействием косвенная реакция b будет стремиться уменьшить действие A . Этот принцип является физической интерпретацией неравенств (3.37а) и (3.37б).

П р и м е р. Вещество заключено в теплопроводящий цилиндр с поршнем (фиг. 50). Поршень уравнивается внешним давлением p . Затем веществу сообщается количество тепла ΔQ (действие A) и равновесие нарушается. Прямая реакция состоит



Ф и г. 50.

в увеличении температуры вещества ΔT (реакция a). Кроме того, могут измениться давление и объем: при этом поршень сместится (косвенная реакция b). Неравенство (3.38а) означает, что

$$(\Delta T)_V > (\Delta T)_p \quad \left(\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \right).$$

Таким образом, изменение температуры будет больше в том случае, когда не может произойти изменения объема (фиксированное положение поршня), чем в том случае, когда изменение объема допускается (подвижный поршень). Полученное неравенство означает также, что во втором случае поршень будет двигаться таким образом, чтобы уменьшить эффект действия A .

ОТСТУПЛЕНИЕ 8

О названиях термодинамических функций. Слово «энергия» (ἐνέργεια) можно найти уже в трудах Аристотеля, однако термин «внутренняя энергия» был введен Томсоном (1852) и Клаузиусом (1876). Приставка «эн» означает емкость, содержание (Inhalt = capacity), а корень «эрг», аналогично единице с тем же названием, происходит от слова ἔργον (работа). Термин «энтропия» также принадлежит Клаузиусу (1865); он образован от греческого ἐντρέπειν (изменение) и означает изменяющуюся величину (Verwandlungsinhalt). Каммерлинг Оннес (1909) предложил термин «энтальпия», происходящий от слова

$\epsilon\nu\theta\acute{\alpha}\lambda\lambda\epsilon\upsilon$ (нагреваться, *sich erwärmen*) и означающий теплосодержание (*Wärmeinhalt*). Гиббс называл эту величину тепловой функцией (при постоянном давлении). Название «свободная энергия» обязано своим происхождением Гельмгольцу (1882); оно используется для обозначения той части внутренней энергии, которая может быть преобразована в работу, как видно из уравнения $dF = d'A$ для изотермического квазистатического процесса. Остаточную часть TS внутренней энергии $U = F + TS$ раньше часто называли связанной энергией (*gebundene Energie*), однако теперь это не принято. Свободная энергия Гиббса (для постоянного давления) была введена Гиббсом; немецкие ученые часто называют ее свободной энтальпией (*die freie Enthalpie*). Таким образом, термодинамические функции часто имеют различные названия на немецком и английском языках ¹⁾.

Что касается уравнения состояния, то Каммерлинг Оннес назвал уравнение $p = p(T, V)$ термическим уравнением состояния (*thermische Zustandsgleichung*), а уравнение $U = U(S, V)$ калорическим уравнением состояния (*Kalorische Zustandsgleichung*). Планк же (1908) назвал последнее каноническим уравнением состояния (*kanonische Zustandsgleichung*).

ПРИМЕРЫ

1. Доказать справедливость следующих двух положений, поясняющих физический смысл понятия энтальпии:

а) Энтальпия системы равна сумме внутренних энергий системы и источника работы, который оказывает на систему давление $p^{(e)}$, равное однородному давлению p внутри системы.

б) Если изменение состояния системы происходит при постоянном давлении $p^{(e)}$, причем как до, так и после перехода она находится в состоянии теплового равновесия, то поглощенное системой количество тепла равно возрастанию энтальпии независимо от того, является ли изменение обратимым или необратимым.

РЕШЕНИЕ

а) Рассмотрим цилиндр с площадью поперечного сечения σ , показанный на фиг. 51. На невесомый поршень помещен груз, так что внешнее давление $p^{(e)}$, обусловленное грузом, равно внутреннему давлению газа. Это давление определяется соотношением

$$p = p^{(e)} = \frac{Mg}{\sigma}, \quad (1)$$

где g — ускорение силы тяжести, а M — масса груза. Если поршень находится на высоте z , то занимаемый газом объем равен $V = \sigma z$. Источником внешних сил будем считать груз, помещенный на поршень, а также добавочный груз, находящийся на фиксированном уровне вне цилиндра. Считая этот уровень нулевым, мы можем записать потенциальную энергию груза, помещенного на поршень, в виде $U_e = Mgz$. (На самом деле эта энергия пред-

¹⁾ См. примечания на стр. 143.— *Прим. ред.*

ставляет собой энергию сложной системы, состоящей из грузов и Земли, однако поскольку мы неявно признаем неизменность состояния Земли, то имеем право называть величину U_e энергией грузов.)

Рассмотрим далее изменение внутренней энергии U^* полной системы, состоящей из газа и грузов. Обозначая внутреннюю энергию газа через U , запишем при учете соотношения (1)

$$dU^* = dU + dU_e = dU + d(Mgz) = dU + d(p\sigma z) = d(U + pV),$$

или $dU^* = dH$. С точностью до произвольной постоянной мы можем положить $U^* = H$. Перенесем некоторый добавочный вес dM с нулевого уровня на поршень; при этом производимая нашими руками работа $dMg(z + dz) = dMgz$ (в пренебрежении членами второго порядка малости вида $dM dz$) равна $V dp$. В выражении

$$dU^* = dU + p dV + V dp$$

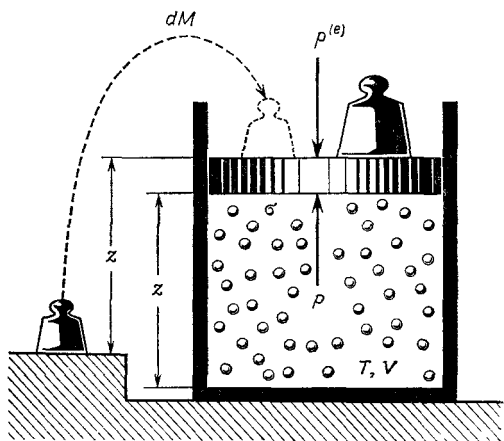
первый член dU представляет собой изменение внутренней энергии газа, а член $p dV$ (обусловленный изменением высоты поршня) вместе с членом $V dp$ составляет изменение энергии источника внешних сил. Заметим, что по предположению давление газа p

все время находится в равновесии с внешним давлением $p^{(e)}$, а потому переменные (M и z), описывающие состояние внешнего источника чисто механической работы, однозначно определяются переменными состояния термодинамической системы (газа).

б) В соответствии с первым законом для перехода из одного равновесного состояния 1 в другое равновесное состояние 2 при постоянном давлении $p^{(e)}$, имеем

$$U_2 - U_1 = Q + A = Q - p^{(e)} (V_2 - V_1).$$

При этом предполагается, что не происходит никакого обмена работой с окружением, за исключением обмена, связанного с изменением объема. [Даже в том случае, когда давление в системе p не все время сохраняется равным $p^{(e)}$, выражение для работы $A = -p^{(e)} (V_2 - V_1)$ остается справедливым.] Поскольку $p^{(e)} =$



Ф и г. 51.

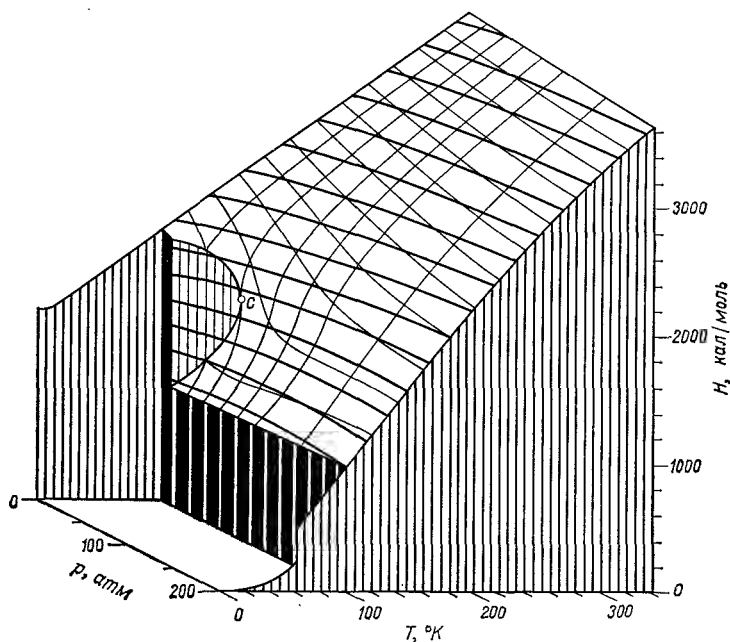
$= p$ как в состоянии 1, так и в состоянии 2, то, очевидно,

$$(U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = Q.$$

Именно по этой причине H называют *тепловой функцией*.

Хотя в качестве примера были рассмотрены газы, однако доказательство носит весьма общий характер. Источник работы может быть иным.

З а м е ч а н и е. На фиг. 52 представлен трехмерный график энтальпии $H(p, T)$ для воздуха. Здесь C — критическая точка,



Ф и г. 52. Энтальпия воздуха.

$(\partial H / \partial T)_p = C_p$ — теплоемкость при постоянном давлении. Что такое $(\partial H / \partial p)_T$?

2. Показать, что справедливо следующее соотношение между внутренней энергией U , энтропией S , объемом V , температурой T , давлением p и теплоемкостью при постоянном объеме C_V :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, N} + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, N} = -C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, N}.$$

РЕШЕНИЕ

Первое равенство уже было доказано выше [см. соотношение (3.216), а также гл. 2, примеры 2 и 4 и задача 15]. Для доказательства второго равенства преобразуем левую часть соотношения Максвелла (3.21а), $(\partial S/\partial V)_{T,N} = (\partial p/\partial T)_{V,N}$. Используя (3.226), получаем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{S,N} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} = -1.$$

Но в соответствии с (3.14а) $(\partial S/\partial T)_{V,N} = C_V/T$, так что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} \frac{C_V}{T}.$$

З а м е ч а н и е. Первое равенство было выведено выше с помощью соотношения (3.7). Его, однако, можно получить и из других уравнений, причем в этом случае задача сводится к замене переменных в соотношении Максвелла. Это означает, что не все соотношения Максвелла являются независимыми. Так, в гл. 2, пример 2, мы исходили из уравнения (3.6). Другое доказательство приведено в решении задачи 5.

3. Показать, что уравнение состояния $p = f(T, V)$ определяет зависимость теплоемкости при постоянном давлении $C_p(T, p)$ от давления и зависимость теплоемкости при постоянном объеме $C_V(T, V)$ от объема V . Для частного случая, когда уравнение состояния задано в виде разложения $pV = A(T) + B(T)p + C^*(T)p^2 + \dots$, получить соответствующее разложение для теплоемкости, используя температурную зависимость коэффициентов $A, B, C^*, \dots$.

Показать далее, что для газа, для которого справедливо уравнение состояния типа идеального газа, выполняется соотношение $(\partial C_p/\partial p)_T = 0$. Показать, что если известно уравнение состояния, то температурную зависимость C_p можно получить из температурной зависимости C_V (или наоборот).

РЕШЕНИЕ

Как показано в решении задачи 17, справедливы соотношения Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p,$$

так что

$$C_p(T, p) = C_p(T, p_0) - T \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p dp. \quad (1)$$

Второй член в этом выражении можно вычислить с помощью уравнения состояния. В частности, если

$$pV = A(T) + B(T)p + C^*(T)p^2 + \dots, \quad (2)$$

то имеем

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p = A''(T)p^{-1} + B''(T) + C^{*''}(T)p + \dots$$

и, следовательно,

$$C_p(T, p) = C_p(T, p_0) - T \left[A''(T) \ln \frac{p}{p_0} + B''(T)(p - p_0) + \frac{1}{2} C^{*''}(T)(p^2 - p_0^2) + \dots \right], \quad (3)$$

где $C_p(T, p_0)$ представляет собой экспериментальное значение теплоемкости при давлении p_0 . В случае идеального газа $A \sim T$, а $B = C = \dots = 0$, так что $(\partial^2 V / \partial T^2)_p = 0$. Следовательно, получаем $(\partial C_p / \partial p)_T = 0$.

Аналогичным образом имеем для C_V

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V,$$

так что

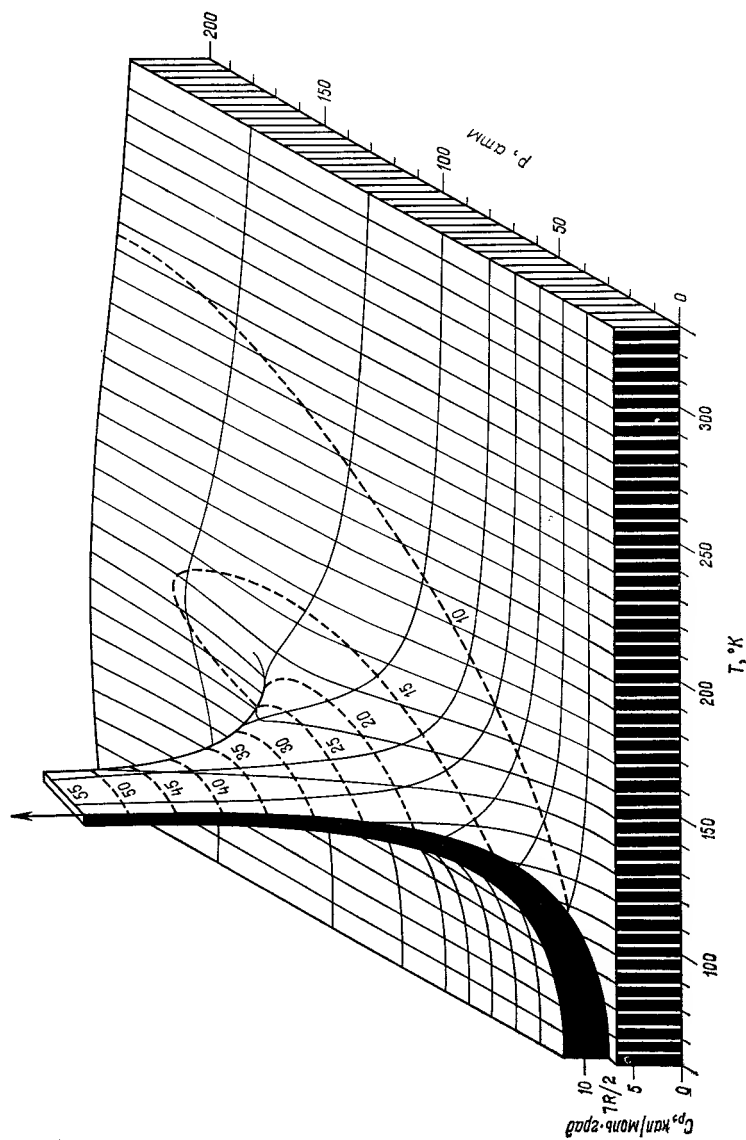
$$C_V(T, V) = C_V(T, V_0) + T \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V dV, \quad (4)$$

где V_0 — произвольно выбранный фиксированный объем. В этом случае удобно пользоваться следующим вириальным разложением уравнения состояния:

$$pV = A(T) + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad (5)$$

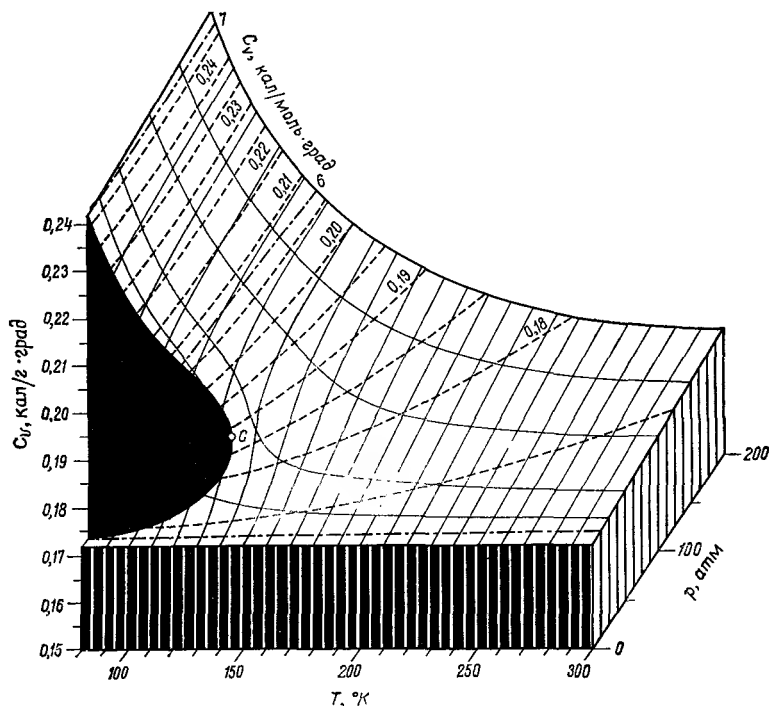
Используя это выражение, читатель может написать разложение для C_V .

Чтобы получить C_p из C_V или наоборот, можно использовать решение задачи 17, п. «а» из гл. 2. Можно также действовать другим способом и провести вычисления, аналогичные выполненным в (3.39), а именно



Ф и г. 53а. Молярная удельная теплоемкость воздуха при постоянном давлении.

$$\begin{aligned}
 C_p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} = T \frac{\partial(S, p)/\partial(T, V)}{\partial(T, p)/\partial(T, V)} = \\
 &= T \frac{(\partial S/\partial T)_V (\partial p/\partial V)_T - (\partial p/\partial T)_V (\partial S/\partial V)_T}{(\partial p/\partial V)_T} = \\
 &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V - \frac{(\partial p/\partial T)_V^2}{(\partial p/\partial V)_T} \right] = C_V - T \frac{(\partial p/\partial T)_V^2}{(\partial p/\partial V)_T}. \quad (6)
 \end{aligned}$$



Ф и г. 536. Молярная удельная теплоемкость воздуха при постоянном объеме.

Здесь мы использовали соотношение Максвелла $(\partial p/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T$. Аналогичным образом

$$\begin{aligned}
 C_V &= T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\partial(S, V)/\partial(T, p)}{\partial(T, V)/\partial(T, p)} = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p + \frac{(\partial V/\partial T)_p^2}{(\partial V/\partial p)_T} \right] = \\
 &= C_p + T \frac{(\partial V/\partial T)_p^2}{(\partial V/\partial p)_T}. \quad (7)
 \end{aligned}$$

Величину $C_p - C_V$ можно получить в явном виде, если подставить (2) в (6) и (5) в (7).

З а м е ч а н и е 1. В приведенном выше методе используются якобианы. Это часто применяемый метод преобразования переменных, который очень важно хорошо усвоить. Эквивалентность соотношений (6) и (7) легко показать с помощью равенств

$$\frac{(\partial p / \partial T)_V}{(\partial p / \partial V)_T} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{(\partial V / \partial T)_p}{(\partial V / \partial p)_T}.$$

З а м е ч а н и е 2. Фиг. 53а и 53б иллюстрируют зависимость молярной удельной теплоемкости при постоянном давлении C_p и молярной удельной теплоемкости при постоянном объеме C_V от p и T в случае воздуха.

4. Показать, что если $(\partial U / \partial V)_T = 0$, то и $(\partial U / \partial p)_T = 0$. Здесь U — внутренняя энергия, T — абсолютная температура, V — объем и p — давление.

РЕШЕНИЕ

Задача сводится к преобразованию независимых переменных от p, T к V, T . Используя (3.24) и (3.23), можно написать

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial (U, T)}{\partial (p, T)} = \frac{\partial (U, T) / \partial (V, T)}{\partial (p, T) / \partial (V, T)} = \frac{(\partial U / \partial V)_T}{(\partial p / \partial V)_T}.$$

[Это равенство можно доказать также, если рассматривать $U(V, T)$ как функцию $U(V(p, T), T)$ и продифференцировать ее по p .] Таким образом, $(\partial U / \partial p)_T = 0$ при $(\partial U / \partial V)_T = 0$, если только $(\partial p / \partial V)_T \neq 0$.

5. Показать, что в случае однородной замкнутой системы теплоемкости при постоянном давлении и при постоянном объеме всегда положительны и что при изотермическом возрастании давления объем уменьшается. Показать далее, что теплоемкость при постоянном давлении никогда не бывает меньше теплоемкости при постоянном объеме.

РЕШЕНИЕ

В § 8 аналогичная задача уже рассматривалась с более общей точки зрения. Здесь мы дадим решение для данного конкретного случая. В соответствии с (3.326) запишем условие устойчивости в виде

$$\delta T \delta S - \delta p \delta V \geq 0. \quad (1)$$

Если в качестве независимых переменных взять T и V , то соотношение (1) переписывается следующим образом:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \delta T^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \delta V \delta T - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \delta T \delta V - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \delta V^2 \geq 0. \quad (2)$$

Далее, поскольку $dF = -S dT - p dV$, то $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ (соотношение Максвелла), так что из (2) имеем

$$\frac{C_V}{T} \delta T^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \delta V^2 \geq 0$$

и, следовательно,

$$C_V \geq 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \leq 0. \quad (3)$$

Если же взять в качестве независимых переменных T и p , то соотношение (1) переходит в

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \delta T^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \delta p \delta T - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \delta T \delta p - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \delta p^2 \geq 0. \quad (4)$$

Используя соотношение Максвелла $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$, перепишем (4) в виде

$$\frac{C_p}{T} \delta T^2 - 2 \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \delta T \delta p - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \delta p^2 \geq 0,$$

так что

$$C_p \geq 0, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \leq 0. \quad (5)$$

Проводя выкладки, аналогичные выполненным в (3.39), найдем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p &= \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} = \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, p)} = \\ &= \frac{(\partial S/\partial T)_V (\partial p/\partial V)_T - (\partial S/\partial V)_T (\partial p/\partial T)_V}{(\partial p/\partial V)_T} = \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V - \frac{(\partial S/\partial V)_T (\partial p/\partial T)_V}{(\partial p/\partial V)_T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V - \frac{(\partial p/\partial T)_V^2}{(\partial p/\partial V)_T}. \end{aligned}$$

[Здесь мы использовали соотношение Максвелла $(\partial S/\partial V)_T = -(\partial p/\partial T)_V$. Учитывая, что $(\partial p/\partial V)_T < 0$, имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \geq \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad \text{или} \quad C_p \geq C_V.$$

З а м е ч а н и е 1. Из (1) легко получить, что $(\partial p/\partial V)_S \leq 0$, так что $C_p/C_V = \kappa_T/\kappa_S > 0$, и, следовательно, при $C_V = 0$ имеем $C_p = 0$.

З а м е ч а н и е 2. Неравенства, аналогичные неравенствам (3) и (5), можно получить для теплоемкости, соответствующей произвольному конкретному процессу. Следует заметить, однако, что в случае неоднородной системы теплоемкость может быть отрицательной. Например, это имеет место в том случае, когда из-за гравитационных сил система обладает высокой плотностью в центре, или в случае открытой системы, обменивающейся веществом с окружением (см. гл. 4, задача 39).

6. Показать, что в случае квазистатического расширения однородного тела при постоянном давлении энтропия тела возрастает или уменьшается в зависимости от того, положителен или отрицателен коэффициент теплового расширения при постоянном давлении.

РЕШЕНИЕ

Для решения надо рассмотреть знак производной от энтропии по объему при постоянном давлении $(\partial S/\partial V)_p$. Для исследования коэффициента теплового расширения при постоянном давлении $\alpha = (1/V) (\partial V/\partial T)_p$ удобно в качестве независимых переменных использовать T и p . При этом задача сводится к замене независимых переменных V, p на T, p в производной $(\partial S/\partial V)_p$. Это осуществляется следующим образом [применяем формулы (3.23) и (3.24)]:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{\partial(S, p)}{\partial(V, p)} = \frac{\partial(S, p)/\partial(T, p)}{\partial(V, p)/\partial(T, p)} = \frac{(\partial S, \partial T)_p}{(\partial V, \partial T)_p} = \frac{C_p/T}{V\alpha}.$$

Как было показано в примере 5, для однородного тела $C_p \geq 0$, и, следовательно, так как $T \geq 0$ и $V \geq 0$, то знак $(\partial S/\partial V)_p$ определяется знаком α .

7. Для идеального газа известна теплоемкость при постоянном объеме $C_V = Nf(T)$ (N — число молекул). Найти свободную энергию F , внутреннюю энергию U , энтропию S и химический потенциал μ (см. задачу 12).

РЕШЕНИЕ

Интегрируя соотношение $(\partial S/\partial T)_V = C_V/T$, получаем

$$S = \int \frac{C_V(T')}{T'} dT' + g_1(V, N) = N \int \frac{f(T')}{T'} dT' + g_1(V, N). \quad (1)$$

Здесь $g_1(V, N)$ есть некоторая функция переменных V и N . Поскольку $(\partial F/\partial T)_V = -S$, интегрируя (1), находим

$$\begin{aligned} F &= - \int S(T') dT' + g_2(V, N) = \\ &= -N \int dT' \int \frac{f(T'')}{T''} dT'' - T g_1(V, N) + g_2(V, N), \end{aligned} \quad (2)$$

где $g_2(V, N)$ — функция от V и N . Интегрирование по частям дает

$$\int dT' \int \frac{f(T'')}{T''} dT'' = T \int \frac{f(T')}{T'} dT' - \int f(T') dT' \quad (3)$$

и

$$U = F + TS = N \int_0^T f(T') dT' + g_2(V, N). \quad (4)$$

Подставляя выражение (2) в уравнение (1.11) $(\partial F / \partial V)_T = -p = -NkT/V$, имеем

$$\frac{\partial g_1}{\partial V} = \frac{Nk}{V}, \quad \frac{\partial g_2}{\partial V} = 0$$

и, следовательно,

$$g_1 = Nk \ln V + k\varphi_1(N), \quad g_2 = \varphi_2(N). \quad (5)$$

Подставляя далее выражения для g_1 и g_2 в соотношение (2) для F и дифференцируя по N , находим

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = - \int_0^T dT' \int_0^{T'} \frac{f(T'')}{T''} dT'' - kT \ln V - kT \frac{d\varphi_1}{dN} + \frac{d\varphi_2}{dN}. \quad (6)$$

Так как химический потенциал μ представляет собой функцию от V/N , должно выполняться соотношение

$$\frac{d\varphi_1}{dN} = -\ln N + \alpha, \text{ или } \varphi_1 = -N \ln N + N + N\alpha \quad (\alpha - \text{постоянная}), \quad (7)$$

$$\frac{d\varphi_2}{dN} = 0, \text{ или } \varphi_2 = N\varphi_0 \quad (\varphi_0 - \text{постоянная}). \quad (8)$$

Получив таким образом g_1 и g_2 и подставив их в (1), (2), (4) и (6), находим

$$F = - \int_0^T dT' \int_0^{T'} C_V(T'') \frac{dT''}{T''} - NkT \ln \frac{V}{N} - NkT + N\varphi_0 - NkT\alpha, \quad (9)$$

$$U = \int_0^T C_V(T') dT' + N\varphi_0, \quad (10)$$

$$S = \int_0^T C_V(T') \frac{dT'}{T'} + Nk \ln \frac{V}{N} + Nk + Nk\alpha, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \mu &= - \int_0^T dT' \int_0^{T'} f(T'') \frac{dT''}{T''} - kT \ln \frac{V}{N} + \varphi_0 - kT\alpha = \\ &= - \int_0^T dT' \int_0^{T'} f(T'') \frac{dT''}{T''} + kT \ln \frac{p}{kT} + \varphi_0 - kT\alpha, \end{aligned} \quad (12)$$

$$G \equiv N\mu. \quad (13)$$

З а м е ч а н и е. Вид функции G , обычно используемый в случае идеального газа, приведен в решении задачи 12, соотношение (5).

8. Имеется упругая пружина, подчиняющаяся закону Гука: при постоянной температуре удлинение x пропорционально натяжению X . Константа пропорциональности (упругая постоянная) k является функцией температуры. Найти свободную энергию F , внутреннюю энергию U и энтропию S как функции x . Тепловым расширением пренебречь.

РЕШЕНИЕ

Если рассматривать F как функцию удлинения x и температуры T , то

$$dF = -SdT + Xdx. \quad (1)$$

Здесь X — натяжение пружины, уравнивающееся внешней силой X_e , как показано на фиг. 54, и равное ей в случае квазистатического процесса. Поэтому мы и записали работу, совершаемую внешней силой, в виде $d'A = X_e dx = X dx$. Из соотношения (1) следует

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T = X = kx. \quad (2)$$

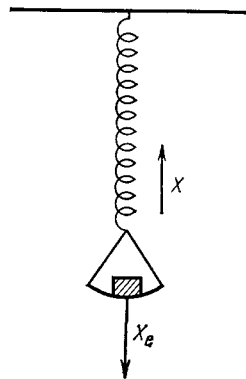
После интегрирования получаем

$$F(T, x) = F(T, 0) + \frac{1}{2} kx^2, \quad (3)$$

откуда

$$\begin{aligned} S(T, x) &= -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{dF(T, 0)}{dT} - \frac{1}{2} k'x^2 = \\ &= S(T, 0) - \frac{1}{2} k'x^2 \quad \left(k' = \frac{dk}{dT}\right), \end{aligned} \quad (4)$$

$$U(T, x) = F + TS = U(T, 0) + \frac{1}{2} (k - Tk') x^2. \quad (5)$$



Ф и г. 54.

З а м е ч а н и е. Обычно в механике потенциальная энергия пружины U_m и упругая сила K записываются в виде

$$U_m = \frac{kx^2}{2}, \quad K = -\frac{\partial U_m}{\partial x} = -kx.$$

Знаки K и X различны, так как $-K dx = X dx$ представляет собой работу, производимую внешней силой. В механике условия, при которых происходит сжатие или растяжение пружины, не всегда конкретизируются явным образом; U_m определяется лишь как механическая потенциальная энергия, безотносительно к термодинамике. Если удлинение происходит изотермически, то U_m совпадает со свободной энергией F . Если же процесс осуще-

ствляется адиабатически, то U_m совпадает с внутренней энергией U .

9. Исходя из третьего закона термодинамики, показать, что теплоемкость стремится к нулю при стремлении температуры к абсолютному нулю.

РЕШЕНИЕ

Теплоемкость для некоторого заданного процесса можно записать в виде $C_x = T (\partial S / \partial T)_x$. Здесь $(\partial S / \partial T)_x$ представляет собой частную производную по абсолютной температуре, взятую при постоянном значении величины x . В соответствии с третьим законом имеем при $T \rightarrow 0$.

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} S &= \lim_{T \rightarrow 0} \frac{TS}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{[\partial(TS) / \partial T]_x}{(\partial T / \partial T)_x} = \lim_{T \rightarrow 0} \left[S + T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \right] = \\ &= \lim_{T \rightarrow 0} S + \lim_{T \rightarrow 0} C_x \end{aligned}$$

и $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$. Таким образом, $\lim_{T \rightarrow 0} C_x = 0$.

ЗАДАЧИ

[A]

1. Доказать следующие свойства свободной энергии Гельмгольца:

а) Система A находится в тепловом контакте с тепловым резервуаром R , имеющим температуру $T^{(e)}$, равную однородной температуре T внутри системы. Изменение свободной энергии Гельмгольца F системы A равно изменению суммы внутренней энергии системы A и теплового резервуара R при условии, что тепловой резервуар R отдает тепло только системе A и над резервуаром не производится никакой внешней работы.

б) При изотермическом процессе работа, производимая над системой, равна увеличению ее свободной энергии.

2. Внутренняя энергия U и энтальпия H системы определяются давлением p и объемом V . Доказать, что в этом случае справедливы следующие соотношения:

$$\text{а) } dU = C_V \frac{\kappa}{\alpha} dp + \left(\frac{C_p}{\alpha} - pV \right) \frac{dV}{V},$$

$$\text{б) } dH = \left(C_V \frac{\kappa}{\alpha} + V \right) dp + \frac{C_p}{\alpha} \frac{dV}{V}.$$

Здесь C_p и C_v соответственно теплоемкости при постоянном давлении и при постоянном объеме, κ — изотермическая сжимаемость, а α — коэффициент теплового расширения.

3. В случае адиабатического квазистатического сжатия выразить $\chi_s = (\partial T / \partial p)_s$ (адиабатический температурный коэффициент) через коэффициент теплового расширения при постоянном давлении α и теплоемкость при постоянном давлении C_p . В случае квазистатического расширения системы при постоянном давлении выразить через χ_s возрастание энтропии.

4. Найти формулу для вычисления термодинамического потенциала Гиббса G , энтальпии H и энтропии S по экспериментальным значениям коэффициентов $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$, ... разложения уравнения состояния

$$pV = A(T) + B(T)p + C(T)p^2 + \dots$$

5. Используя свободную энергию F и термодинамический потенциал G , доказать справедливость следующих соотношений:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

6. Показать, что

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S.$$

7. Показать, что в случае газа, давление которого при постоянном объеме изменяется пропорционально абсолютной температуре, энтропия S возрастает с увеличением объема V .

8. Доказать неравенства:

$$\text{а) } \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H < 0.$$

$$\text{б) } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U > 0.$$

Здесь U , H , S , P и V — соответственно внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, давление и объем.

9. Показать, что следующие процессы являются необратимыми: а) свободное адиабатическое расширение газа от объема V до $V + dV$ ($dV > 0$) и б) процесс Джоуля — Томсона, т. е. адиабатическое расширение газа из состояния с давлением p до $p + dp$ ($dp < 0$).

10. Коэффициент объемного расширения при постоянном давлении для газов положителен. Показать, что в случае квазистатического адиабатического расширения всегда происходит понижение температуры, которое имеет большую абсолютную величину,

чем при соответствующем уменьшении давления в адиабатическом процессе Джоуля — Томсона.

11. а) Показать, что отношение адиабатической сжимаемости к изотермической равно отношению теплоемкости при постоянном объеме к теплоемкости при постоянном давлении (использовать преобразование переменных с помощью якобиана).

б) Доказать неравенство (3.376) и использовать его для сравнения величин сжимаемостей при постоянной энтропии и при постоянной температуре.

в) Дать физическую интерпретацию этого сравнения на основе принципа Ле-Шателье — Брауна.

12. Теплоемкость при постоянном давлении (для n молей) идеального газа обычно записывается в виде

$$C_p = nC_p^0 + nC_{\text{кол}}(T).$$

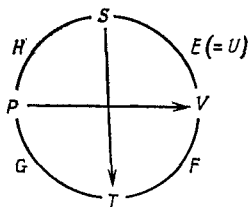
Здесь C_p^0 — удельная теплоемкость при постоянном давлении, обусловленная поступательным и вращательным движением молекул ($C_p^0 = 5/2 R$ для газа одноатомных молекул, $C_p^0 = 7/2 R$ для газа двухатомных молекул, $C_p^0 = 4R$ для газа из многоатомных молекул), а $C_{\text{кол}}(T)$ — удельная молярная теплоемкость, обусловленная молекулярными колебаниями [$\lim_{T \rightarrow 0} C_{\text{кол}}(T) = 0$].

Вывести формулы для термодинамического потенциала и энтропии.

ОТСТУПЛЕНИЕ 9

Мнемонические термодинамические диаграммы. Уравнение Гиббса (3.1) является следствием применения первого и второго законов термодинамики к инфинитезимальному квазистатическому процессу, а уравнения (3.2) — (3.4) получаются далее путем повторного применения преобразования Лежандра (3.11). Если вы овладели двумя основными законами и запомнили определения термодинамических потенциалов, то для вас не представляет труда написать уравнения (3.1) — (3.4) с помощью приема, описанного выше. Однако еще лучше запомнить и следующий метод, так сказать, про черный день.

Мнемонический способ написания уравнений (3.1) — (3.4) основан на использовании диаграммы, придуманной, кажется, Максом Борном еще около 1929 г. Прежде всего надо нарисовать две стрелки, перпендикулярные одна другой: одну сверху вниз от S к T , а другую слева направо от p к V , как показано на фиг. 55. Рисуя стрелки, вы должны сказать себе, что солнце (Sun) посылает лучи вниз на деревья (Trees), а ручей течет с вершины (peak) в долину (Valley). Далее вы дополняете диаграмму названиями четвертей круга $E (= U)$, F , G и H в алфавитном порядке по часовой стрелке. Теперь вы можете использовать диаграмму следующим образом. Напишем, например,



Ф и г. 55.

уравнение (3.4). Естественными переменными для термодинамического потенциала G являются p и T , стоящие на краях квадранта G . В выражении для dG вы пишете $-S$ и $+V$ в качестве коэффициентов при dT и dp соответственно. Знак минус у S связан с тем обстоятельством, что для того, чтобы от T дойти до S , нужно следовать в обратном направлении по отношению к стрелке ST .

В описанной выше диаграмме член $\sum \mu_i dN_i$ опущен по той причине, что диаграмма двумерна, а этот член одинаков для всех уравнений (3.1) — (3.4). В случае необходимости можно нарисовать более общую диаграмму, включив $\sum \mu_i dN_i$ и члены, связанные с другими видами работы. Некоторые примеры можно найти в учебнике Колена [1], где показано также, как применять диаграммы для написания соотношений взаимности Максвелла.

13. Получить термодинамический потенциал Гиббса для смеси идеальных газов, состоящей из n_1 молей одного и n_2 молей другого компонента.

14. Путем измерения натяжения X резиновой ленты, растянутой до фиксированной длины l , найдено, что $X = AT$, где A (>0) — постоянная, зависящая только от длины l , а T — абсолютная температура. Показать, что внутренняя энергия U такой резиновой ленты является функцией только температуры, а энтропия ее S уменьшается с увеличением длины.

15. Показать, что при адиабатическом растяжении описанной в предыдущей задаче резиновой ленты температура повышается. Показать также, что лента будет сжиматься, если повышать температуру, оставляя натяжение постоянным.

16. Из рассмотрения свободной энергии вывести уравнение Гиббса — Дюгема (3.12).

17. Показать, что в соответствии с третьим законом термодинамики коэффициент теплового расширения $(1/V)(\partial V/\partial T)_p$ и коэффициент $(\partial p/\partial T)_V$ стремятся к нулю при $T \rightarrow 0$.

18. Пусть X и x обозначают соответственно натяжение проволоки и ее длину. Показать, что

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{S,p} > 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{T,p} > 0.$$

19. Показать, что

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,p} > 0.$$

20. Парамагнитное тело имеет изотермическую магнитную восприимчивость χ_T . Найти свободную энергию F как функцию намагниченности M и температуры T и получить из нее внутреннюю энергию U и энтропию S .

[Б]

21. Система состоит из N частиц одного сорта; U , T , V и μ обозначают соответственно внутреннюю энергию, абсолютную температуру, объем и химический потенциал на одну частицу. Доказать следующие соотношения:

$$а) \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T, V} - \mu = -T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V, N};$$

$$б) \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V, \mu/T} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V} \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T, V} \frac{1}{T};$$

$$в) \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \mu/T} - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V} \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T, V}^2 \frac{1}{T} \geq 0.$$

22. Вывести формулу для вычисления теплоемкости при постоянном объеме C_V как функции абсолютной температуры T , объема V и химического потенциала μ .

23. Сравнить теплоемкость системы при постоянном объеме и постоянном числе частиц $C_{V, N}$ с теплоемкостью той же системы $C_{V, \mu}$ при постоянном объеме и постоянном химическом потенциале. Объяснить физический смысл полученного результата на основе принципа Ле-Шателье — Брауна.

24. Показать, что для парамагнетика имеет место следующее соотношение между изотермической и адиабатической восприимчивостями:

$$\chi_S = \chi_T \frac{C_M}{C_H};$$

здесь C_M — теплоемкость при постоянной намагниченности, а C_H — теплоемкость при постоянном магнитном поле H . Изменение объема парамагнитного вещества предполагается пренебрежимо малым. При условии, что зависимость намагниченности M от T и H задана, получить также формулу для вычисления $C_M - C_H$. (Использовать преобразование переменных с помощью якобиана.)

25. Рассмотреть парамагнетик, восприимчивость которого подчиняется закону Кюри: $\chi_T = C/T$, а теплоемкость при нулевой намагниченности имеет вид: $C_0 = b/T^2$. Получить теплоемкость при постоянном магнитном поле C_H , теплоемкость при постоянной намагниченности C_M и адиабатическую магнитную восприимчивость $\chi_S(H_0) = (\partial M / \partial H)_S$ ($H = H_0$) при бесконечно малом изменении магнитного поля вблизи заданного значения H_0 .

26. Показать, что изотермическая восприимчивость χ_T удовлетворяет условию $\partial \chi_T / \partial T \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$.

27. Показать, что с помощью адиабатического размагничивания нельзя достичь абсолютного нуля температуры.

28. Задачу, рассмотренную в примере 8, можно решить также, используя свободную энергию $F^*(T, X) = F(T, x) - Xx$. С помощью рассуждений, аналогичных проведенным в примере 1, выяснить физический смысл этой свободной энергии и, в частности, $dF^*(T, X)$.

29. Свободную энергию парамагнетика с изотермической магнитной восприимчивостью χ_T , помещенного в магнитное поле H , часто записывают в виде

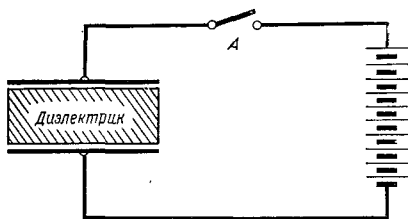
$$F^*(T, H) = F^*(T, 0) - \frac{1}{2} V \chi_T H^2.$$

Аналогично в качестве свободной энергии диэлектрика с диэлектрической проницаемостью ε в электрическом поле E можно использовать функцию

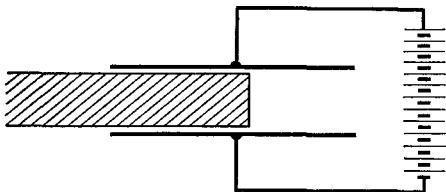
$$F^*(T, E) = F^*(T, 0) - \frac{V}{8\pi} (\varepsilon - 1) E^2,$$

где V — объем. Следуя предыдущей задаче, провести сравнение этих свободных энергий со свободными энергиями $F(T, M)$ и $F(T, P)$, где M — намагниченность, а P — поляризация. Получить также выражение для энтропии в обоих случаях.

30. Диэлектрик с зависящей от температуры диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(T)$ помещен между пластинами плоского конденсатора, соединенного с батареей, являющейся источником



Ф и г. 56.



Ф и г. 57.

постоянной э. д. с. (фиг. 56). Исследовать теплоемкость в случае замкнутой цепи и ее поведение при размыкании. Объем диэлектрика предполагается неизменным.

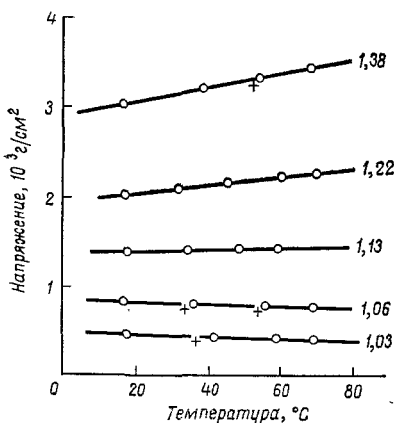
31. Определить количество тепла, выделяющееся в конденсаторе, описанном в задаче 30, при квазистатическом возрастании разности потенциалов от 0 до Φ .

32. Объяснить, почему диэлектрик втягивается в конденсатор, если ввести его между пластинами конденсатора, как показано на фиг. 57.

[В]

33. Химический потенциал однокомпонентного идеального газа имеет вид $\mu = \varphi(T) + kT \ln [p/p_0(T)]$. Получить выражение для (большого) термодинамического потенциала $J(T, V, \mu)$ и доказать справедливость соотношения (3.5).

34. На фиг. 58 приведены экспериментальные данные для температурной зависимости напряжения в случае определенным образом вулканизированной резиновой ленты, длина которой поддерживается постоянной. Пусть l_0 — естественная нормальная длина ленты при температуре T_0 , а l — ее действительная длина. Полное натяжение (равное напряжению, умноженному на поперечное сечение) связано с l соотношением



Фиг. 58.

$$X = AT \left\{ \frac{l}{l_0} - [1 + \alpha(T - T_0)] \left(\frac{l_0}{l} \right)^2 \right\}.$$

Здесь α — коэффициент теплового расширения, равный примерно $7 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$. Вычислить изменение температуры ΔT в случае, когда резиновая лента, находящаяся при температуре T_0 , быстро адиабатически растягивается от ее естественной длины l_0 , до длины, в L раз большей. (Этот эффект называется эффектом Джоуля.) Представить графически зависимость ΔT от L .

РЕШЕНИЯ

1. Доказательство аналогично приведенному в примере 1. В данном случае мы должны лишь рассмотреть квазистатический процесс, так как температура по определению однородна. Рассмотрим уравнения для инфинитезимального процесса.

а) Температура $T^{(e)}$ теплового резервуара не меняется, когда он отдает системе A конечное количество тепла. Так как над тепловым резервуаром не совершается никакой работы, можно считать, что изменение его состояния связано только с отдаваемым им количеством тепла $d'Q$. Изменение внутренней энергии $U^{(e)}$ и энтропии $S^{(e)}$ резервуара определяется первым и вторым законами термодинамики

$$dU^{(e)} = -d'Q \quad \text{и} \quad dS^{(e)} = -\frac{d'Q}{T^{(e)}}. \quad (1)$$

Если внутреннюю энергию и энтропию системы A обозначить через U и S , то внутренняя энергия и энтропия составной системы будут $U^* = U + U^{(e)}$ и $S^* = S + S^{(e)}$. Эти величины являются функциями состояния составной системы. Так как составной системе не сообщается тепла, то в соответствии со вторым законом имеем

$$dS^* = 0, \text{ или } dS^{(e)} = -dS. \quad (2)$$

Учитывая (1), можем написать

$$dU^{(e)} = T^{(e)} dS^{(e)} = -T^{(e)} dS.$$

Таким образом, изменение энергии составной системы

$$dU^* = dU + dU^{(e)}$$

может быть записано в виде

$$dU^* = dU - T^{(e)} dS = dU - T dS, \quad (3)$$

так как $T^{(e)} = T$. Последнее выражение записано в переменных, определяющих состояние системы A , и представляет собой в действительности dF .

б) Применим к составной системе первый закон термодинамики. Так как работа $d'A$, совершенная над заданной системой, представляет собой единственную работу, произведенную окружением над составной системой, то $dU^* = d'A$. Учитывая (3), получаем

$$dF = d'A.$$

Это соотношение и определяет смысл термина «свободная энергия».

2. Если рассматривать S как функцию переменных p и V , то уравнения (3.1) и (3.2) переходят в

$$dU = T dS - p dV = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dp + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p - p \right] dV, \quad (1)$$

$$dH = T dS + V dp = \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V + V \right] dp + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p dV. \quad (2)$$

Если же считать S функцией T и V , т. е. рассматривать $S(T, V) = S(T(p, V), V)$ (T есть функция p и V в силу уравнения состояния), то

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V. \quad (3)$$

Аналогично, считая $S(T, p) = S(T(p, V), p)$, имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{C_p}{TV\alpha}. \quad (4)$$

Применяя (1.23) к соотношению (3), находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = - \frac{(\partial V / \partial p)_T}{(\partial V / \partial T)_p} = \frac{\kappa}{\alpha},$$

или

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{C_{V\chi}}{T\alpha}. \quad (5)$$

Искомые соотношения получаются при подстановке (4) и (5) в (1) и (2).

Замечание. Преобразование переменных в соотношениях (3)–(5) можно произвести следующим образом:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V &= \frac{\partial(S, V)}{\partial(p, V)} = \frac{[\partial(S, V)/\partial(T, V)] [\partial(T, V)/\partial(p, T)]}{\partial(p, V)/\partial(p, T)} = \\ &= \frac{(\partial S/\partial T)_V [-(\partial V/\partial p)_T]}{(\partial V/\partial T)_p} = \frac{C_{V\chi}}{\alpha T}, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p &= \frac{\partial(S, p)}{\partial(V, p)} = \frac{\partial(S, p)/\partial(T, p)}{\partial(V, p)/\partial(T, p)} = \frac{(\partial S/\partial T)_p}{(\partial V/\partial T)_p}. \end{aligned}$$

Следует обратить внимание на запись частных производных в виде якобианов путем добавления дополнительных переменных.

3. Так как $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$, а $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$, то, пользуясь методом якобианов, получаем

$$\begin{aligned} \chi_S &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\partial(S, T)}{\partial(S, p)} = \frac{\partial(S, T)/\partial(p, T)}{\partial(S, p)/\partial(p, T)} = \\ &= -\frac{(\partial S/\partial p)_T}{(\partial S/\partial T)_p} = \frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial S/\partial T)_p} = \frac{TV\alpha}{C_p}. \end{aligned}$$

Здесь мы применили соотношение Максвелла (3.21а), являющееся следствием уравнения (3.4). Зависимость энтропии от объема при постоянном давлении определяется величиной $(\partial S/\partial V)_p$. Используя соотношение (4) из предыдущей задачи, находим $(\partial S/\partial V)_p = 1/\chi_S$. Это можно получить также с помощью соотношения Максвелла (3.21а) и первого равенства в (4) следующим образом:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -\frac{(\partial p/\partial T)_S}{(\partial p/\partial S)_T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \frac{1}{\chi_S}.$$

4. Подставим уравнение состояния в соотношение $V = (\partial G/\partial p)_T$:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \frac{A}{p} + B + Cp + \dots$$

и проинтегрируем полученное выражение

$$G(T, p) = G(T, p_0) + A \ln \frac{p}{p_0} + B(p - p_0) + \frac{1}{2} C(p^2 - p_0^2) + \dots \quad (1)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = S(T, p_0) - A' \ln \frac{p}{p_0} - B'(p - p_0) - \\ &\quad - \frac{1}{2} C'(p^2 - p_0^2) + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

и

$$H = G + TS = H(T, p_0) + (A - TA') \ln \frac{p}{p_0} + \\ + (B - TB')(p - p_0) + \frac{1}{2} (C - TC')(p^2 - p_0^2) + \dots \quad (3)$$

Здесь $A' = dA/dT$ и т. д. Для определения величин $G(T, p_0)$, $S(T, p_0)$, $H(T, p_0)$ должна быть известна теплоемкость. Из приведенных выражений легко получить U и F как функции p и T .

5. Из уравнения (3.3) имеем $F = U - TS$, $S = -(\partial F / \partial T)_V$, так что

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V.$$

Дифференцируя найденное соотношение по V и подставляя $(\partial F / \partial V) = -p$, получаем $(\partial U / \partial V)_T = -p + T(\partial p / \partial T)_V$. Аналогично $G = H - TS$ и $S = -(\partial G / \partial T)_p$, и, следовательно,

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p.$$

Из соотношения $(\partial G / \partial p)_T = V$ получаем $(\partial H / \partial p)_T = V - T(\partial V / \partial T)_p$.

З а м е ч а н и е. Эта задача уже рассматривалась в примерах 2 и 4 и в гл. 2, задача 15, однако с помощью свободной энергии она решается проще.

6. Задача аналогична примеру 2. Первая часть уже решена (см. задачу 5). Второе равенство можно доказать, подставляя соотношение Максвелла $(\partial V / \partial T)_p = -(\partial S / \partial p)_T$ [которое получается при рассмотрении полного дифференциала (3.4)] в соотношение

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial(S, T)}{\partial(p, T)} = \frac{\partial(S, T)}{\partial(S, p)} \frac{\partial(S, p)}{\partial(p, T)} = \\ = - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S.$$

7. Уравнение состояния рассматриваемого газа имеет вид $p = f(V)T$. В соответствии с (3.21а)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = f(V) = \frac{p}{T}.$$

Так как $p > 0$ и $T > 0$, то здесь в правой части стоит положительная величина.

8. а) При $dH = 0$ получаем из уравнения (3.2) $T dS + V dp = 0$. Таким образом,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_H = - \frac{V}{T} < 0.$$

б) Из уравнения (3.1) имеем $T dS - p dV = 0$ при $dU = 0$, так что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} > 0.$$

З а м е ч а н и е. Как было показано в гл. 2, пример 2, если уравнение состояния имеет вид $p = f(V) T$, то внутренняя энергия не зависит от объема. Мы можем написать поэтому $(\partial S/\partial V)_U = (\partial S/\partial V)_T$, так что задача 7 является частным случаем настоящей задачи.

9. В первом случае мы имеем процесс, при котором постоянна внутренняя энергия U ; во втором случае постоянной остается энтальпия. Но в предыдущей задаче было показано, что $(\partial S/\partial V)_U > 0$ и $(\partial S/\partial p)_H < 0$, так что энтропия возрастает в обоих случаях. Это значит, что оба процесса необратимы.

10. При уменьшении внешнего давления происходит квазистатическое адиабатическое расширение газа. Так как давление газа равно внешнему давлению, изменение температуры можно определить, вычисляя $(\partial T/\partial p)_S$, где T — абсолютная температура и S — энтропия газа. Эту величину мы назвали адиабатическим температурным коэффициентом. В задаче 3 было получено ее выражение через коэффициент теплового расширения α и теплоемкость при постоянном давлении C_p . Оно имеет вид $(\partial T/\partial p)_S = TV\alpha/C_p$. Так как величины T , V и C_p положительны, то при $\alpha > 0$ имеем и $(\partial T/\partial p)_S > 0$, т. е. температура понижается при уменьшении давления.

Как было показано в гл. 2, задача 24, понижение температуры в процессе Джоуля — Томсона описывается выражением

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] \frac{1}{C_p} = \frac{(T\alpha - 1)V}{C_p}.$$

Эта величина не всегда положительна, она может принимать и отрицательные значения (см. гл. 2, задача 44). Температура падает до тех пор, пока $T\alpha - 1 > 0$. В случае адиабатического квазистатического расширения в этом неравенстве отсутствует член -1 . Рассмотрим достаточно малое падение давления, $-\Delta p > 0$. Разница между понижением температуры $-(\Delta T)_S > 0$ при адиабатическом процессе и $-(\Delta T)_H > 0$ при процессе Джоуля — Томсона равна

$$[-(\Delta T)_S] - [-(\Delta T)_H] = \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H\right](-\Delta p) = \frac{V}{C_p}(-\Delta p) > 0.$$

З а м е ч а н и е. Как видно из приведенного решения, для охлаждения (например, ожижения) газа выгоднее применять квазистатическое адиабатическое расширение, чем процесс Джоуля — Томсона, по двум причинам: во-первых, так можно охлаж-

дать любой газ; во-вторых, в первом случае падение температуры больше ¹⁾.

11.

$$\begin{aligned} \text{а) } \frac{\kappa_S}{\kappa_T} &= \frac{(1/V) (\partial V / \partial p)_S}{(1/V) (\partial V / \partial p)_T} = \frac{\partial (V, S) / \partial (p, S)}{\partial (V, T) / \partial (p, T)} = \\ &= \frac{\partial (V, S) / \partial (V, T)}{\partial (p, S) / \partial (p, T)} = \frac{(\partial S / \partial T)_V}{(\partial S / \partial T)_p} = \frac{C_V}{C_p}. \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{б) } \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{Y_k} &= \frac{\partial (Y_i, Y_k)}{\partial (y_i, Y_k)} = \frac{\partial (Y_i, Y_k) / \partial (y_i, y_k)}{\partial (y_i, Y_k) / \partial (y_i, y_k)} = \\ &= \frac{(\partial Y_i / \partial y_i)_{y_k} (\partial Y_k / \partial y_k)_{y_i} - (\partial Y_i / \partial y_k)_{y_i} (\partial Y_k / \partial y_i)_{y_k}}{(\partial Y_k / \partial y_k)_{y_i}}. \end{aligned} \quad (2)$$

Так как $dU = y_i dY_i + y_k dY_k + \dots$, то, полагая $\Phi = U - y_i Y_i - y_k Y_k$, получаем

$$d\Phi = -Y_i dy_i - Y_k dy_k + \dots, \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_k} \right)_{y_i} = \left(\frac{\partial Y_k}{\partial y_i} \right)_{y_k}. \quad (3)$$

Подставляя (3) в (2), имеем

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{Y_k} = \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{y_k} - \frac{(\partial Y_i / \partial y_k)_{y_i}^2}{(\partial Y_k / \partial y_k)_{y_i}}, \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{Y_k} < \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{y_k}. \quad (4)$$

В частности, если $Y_i = V$, $y_i = -p$, $Y_k = S$, $y_k = T$, находим из (4)

$$\kappa_S = \kappa_T - \frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \frac{1}{C_p}. \quad (5)$$

[Соотношение (5) можно также получить из соотношения (1) в настоящем решении и формулы (6) примера 3.] Таким образом,

$$\kappa_S < \kappa_T. \quad (6)$$

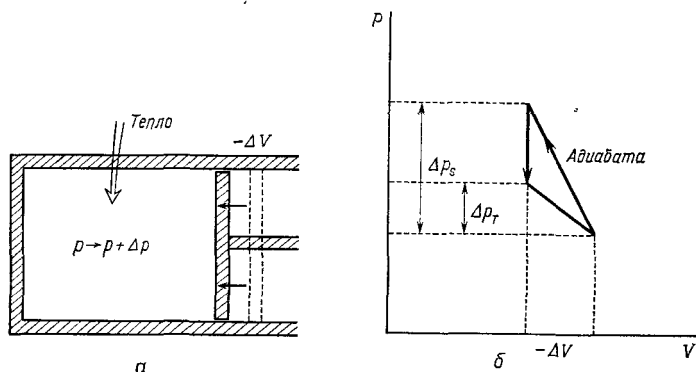
в) Рассмотрим некоторое количество вещества, заключенное в цилиндр с поршнем. При движении поршня объем V меняется на величину $\Delta V < 0$. В соответствии с (6) изменение давления имеет бóльшую величину в том случае, когда тепло не может передаваться внутрь цилиндра, чем в случае, когда тепловой обмен допускается:

$$(\Delta p)_S > (\Delta p)_T.$$

Пусть сначала происходит адиабатическое сжатие вещества, а затем становится возможным тепловой обмен (фиг. 59, а). Изменение давления при этом уменьшится от значения $(\Delta p)_S$ до $(\Delta p)_T$ (фиг. 59, б). Это означает, что косвенным следствием теплового

¹⁾ Обратимое адиабатическое расширение газа применяется в турбодетандере Капицы для ожижения воздуха. — *Прим. ред.*

потока, вызванного сжатием A , является уменьшение непосредственного действия A (т. е. уменьшение возрастания давления) в соответствии с принципом Ле-Шателье — Брауна.



Ф и г. 59.

12. Вычисления проводятся так же, как в примере 7. Интегрируя теплоемкость $C_p(T)$ и добавляя $g_1(p, n)$ в качестве постоянной интегрирования, получаем

$$\begin{aligned} S &= \int_0^T C_p(T') \frac{dT'}{T'} + g_1(p, n) = \\ &= nC_p^0 \ln T + n \int_0^T C_{\text{кол}}(T') \frac{dT'}{T'} + g_1(p, n). \end{aligned} \quad (1)$$

Так как $(\partial G / \partial T)_p = -S$, то, проводя еще одно интегрирование, найдем

$$\begin{aligned} G(p, T, n) &= -nC_p^0(T \ln T - T) - \\ &- n \int_0^T dT' \int_0^{T'} C_{\text{кол}}(T'') \frac{dT''}{T''} - T g_1(p, n) + g_2(p, n). \end{aligned} \quad (2)$$

Учитывая, что $(\partial G / \partial p)_T = V$, имеем

$$-T \frac{\partial g_1}{\partial p} + \frac{\partial g_2}{\partial p} = V = \frac{nRT}{p},$$

или

$$\frac{\partial g_1}{\partial p} = -\frac{nR}{p} \quad \text{и} \quad \frac{\partial g_2}{\partial p} = 0,$$

так что

$$g_1(p, n) = -nR \ln p + \varphi_1(n), \quad g_2 = \varphi_2(n). \quad (3)$$

Здесь через φ_1 и φ_2 обозначены постоянные интегрирования. Подставляя (3) в (2) и учитывая, что G/n не зависит от n , получаем

$$\varphi_1(n) = n\alpha \quad (\alpha = \text{const}) \quad \text{и} \quad \varphi_2(n) = nU_0 \quad (U_0 = \text{const}). \quad (4)$$

Таким образом, полагая $\alpha - C_p^0 = iR (= \text{const})$, имеем из (2) — (4)

$$G(p, T, n) = n \left(U_0 - C_p^0 T \ln T + RT \ln p - \int_0^T dT' \int_0^{T'} C_{\text{кол}}(T'') \frac{dT''}{T''} - iRT \right) \quad (5)$$

(величина i называется химической постоянной). Используя соотношение (1) [или дифференцируя соотношение (5)], получаем выражение для энтропии

$$S = n \left[C_p^0 \ln T - R \ln p + \int_0^T C_{\text{кол}}(T') \frac{dT'}{T'} + iR + C_p^0 \right]. \quad (6)$$

З а м е ч а н и е. В соответствии с выражением (5) термодинамический потенциал на 1 моль (химический потенциал) можно записать в виде

$$\bar{G}(T, p) = \bar{G}(T, p_0) + RT \ln \frac{p}{p_0}. \quad (7)$$

Здесь $\bar{G}(T, p_0)$ — значение $\bar{G}$ для некоторого начального давления p_0 .

13. Свободная энергия смеси идеальных газов в соответствии с гл. 2, пример 5, записывается в виде

$$F(T, V, n_1, n_2) = F_1(T, V_1, n_1) + F_2(T, V_2, n_2) - T\Delta S. \quad (1)$$

Здесь V — полный объем смеси газов, а $V_1 = Vn_1/(n_1 + n_2)$ и $V_2 = Vn_2/(n_1 + n_2)$ — объемы, занимаемые соответственно газами 1 и 2 до смешения. Энтропия смешения ΔS дается выражением

$$\Delta S = -R \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right). \quad (2)$$

В соответствии с соотношением (9) примера 7, $F_1(T, V_1, n_1)$ и $F_2(T, V_2, n_2)$ имеют вид

$$F_1(T, V_1, n_1) = n_1 \Phi_1(T) - n_1 RT \ln \frac{V_1}{n_1},$$

$$F_2(T, V_2, n_2) = n_2 \Phi_2(T) - n_2 RT \ln \frac{V_2}{n_2}.$$

Таким образом,

$$F_1(T, V_1, n_1) + n_1 RT \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} = n_1 \Phi_1(T) - n_1 RT \ln \frac{V}{n_1} = F_1(T, V, n_1),$$

$$F_2(T, V_2, n_2) + n_2 RT \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} = F_2(T, V, n_2).$$

Следовательно, соотношение (1) переходит в

$$F(T, V, n_1, n_2) = F_1(T, V, n_1) + F_2(T, V, n_2). \quad (3)$$

Из (3.13) имеем

$$G(T, p, n_1, n_2) = n_1 \frac{\partial F}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial F}{\partial n_2} = n_1 \bar{G}_1(T, p_1) + n_2 \bar{G}_2(T, p_2). \quad (4)$$

Здесь

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V} = \frac{pn_1}{n_1 + n_2}, \quad p_2 = \frac{n_2 RT}{V} = \frac{pn_2}{n_1 + n_2} \left[p = \frac{(n_1 + n_2) RT}{V} \right]$$

— парциальные давления, а $\bar{G}_1(T, p_1)$ и $\bar{G}_2(T, p_2)$ — термодинамические потенциалы на 1 моль для веществ 1 и 2 при давлениях p_1 и p_2 . Эти величины соответствуют химическим потенциалам веществ в смеси.

З а м е ч а н и е. Учитывая замечание к предыдущей задаче, можно переписать соотношение (4) в виде

$$G = n_1 \bar{G}_1(T, p_0) + n_2 \bar{G}_2(T, p_0) + RT \left(n_1 \ln \frac{p_1}{p_0} + n_2 \ln \frac{p_2}{p_0} \right), \quad (5)$$

где p_0 есть некоторое начальное давление. Химический потенциал каждого компонента будет

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i(T, p_i) = \bar{G}_i(T, p_0) + RT \ln \frac{p_i}{p_0}. \quad (6)$$

14. Обозначим свободную энергию через $F(T, l)$. Тогда имеем

$$\left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_T = -S, \quad (1)$$

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_l, \quad (2)$$

$$X = \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_T \quad (3)$$

(Бесконечно малая работа $d'A$ при изменении длины есть $d'A = X dl$.) Уравнение (2) дает

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_T - T \frac{\partial^2 F}{\partial l \partial T} = X - T \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_l, \quad (4)$$

а дифференцирование соотношения (1) приводит к равенству

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = - \frac{\partial^2 F}{\partial l \partial T} = - \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_l. \quad (5)$$

Подставляя $X = AT$, находим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -A < 0.$$

Таким образом, U не зависит от l , а S уменьшается с возрастанием l . (Следует отметить аналогию с идеальным газом.)

15. В случае адиабатического квазистатического удлинения ($S = \text{const}$) имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = -\frac{(\partial S/\partial l)_T}{(\partial S/\partial T)_l} = -\frac{T}{C_l} \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = \frac{TA}{C_l} > 0. \quad (1)$$

Здесь C_l есть теплоемкость при постоянной длине, а A — константа, фигурирующая в предыдущей задаче. Имеем также

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_X = -\frac{(\partial X/\partial T)_l}{(\partial X/\partial l)_T} = -\frac{A}{(\partial X/\partial l)_T}. \quad (2)$$

Согласно условию термодинамической устойчивости, $(\partial X/\partial l)_T > 0$ [см. (3.34) и (3.356)]. Формулы (1) и (2) и дают решение задачи.

16. Являясь экстенсивной величиной, свободная энергия $F(T, V, N_1, N_2, \dots)$, как функция температуры T , объема V и числа частиц, должна иметь вид

$$F(T, \alpha V, \alpha N_1, \alpha N_2, \dots) = \alpha F(T, V, N_1, N_2, \dots).$$

Дифференцируя по α и полагая $\alpha = 1$, находим

$$F = V \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N} + \sum_j N_j \left(\frac{\partial F}{\partial N_j}\right)_{T, V, N_j},$$

что соответствует

$$F = -pV + \sum N_j \mu_j.$$

Уравнение (3.12) получается путем дифференцирования обеих частей последнего уравнения при учете (3.3).

17. Соотношения Максвелла (3.21а) дают:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T.$$

В соответствии с третьим законом энтропия однородного тела при $T \rightarrow 0$ стремится к постоянной величине, не зависящей от давления или плотности при условии, что плотность остается конечной. Это значит, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0$$

и, следовательно,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0.$$

Другое решение: на основе третьего закона можно записать

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT,$$

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \int_0^T \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T \frac{dT}{T} =$$

$$= - \int_0^T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dT = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

и, следовательно,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0.$$

Здесь использовано соотношение $(\partial C_p / \partial p)_T = -T(\partial^2 V / \partial T^2)_p$ (см. пример 3). Аналогичную процедуру можно применить и для вычисления $(\partial p / \partial T)_V$.

18. Учитывая, что $(\partial U / \partial x)_S = X$, можно переписать (3.326) следующим образом:

$$2\delta_2 U = \delta X \delta x = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{S, p} \delta x^2 \geq 0,$$

положив $\delta S = \delta p = 0$. Следовательно,

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{S, p} > 0. \quad (1)$$

Полагая далее $\delta T = \delta p = 0$, приведем (3.326) к виду

$$2\delta_2 U = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{T, p} \delta x^2 \geq 0,$$

или

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{T, p} > 0. \quad (2)$$

Другой способ решения основан на использовании соотношения

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S = \frac{\partial(X, S)}{\partial(x, S)} = \frac{\partial(X, S)}{\partial(X, T)} \frac{\partial(X, T)}{\partial(x, T)} \frac{\partial(x, T)}{\partial(x, S)} = \frac{C_X}{C_x} \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T$$

($p = \text{const}$). Учитывая, что $C_X > 0$, $C_x > 0$, легко видеть, что производные $(\partial X / \partial x)_S$ и $(\partial X / \partial x)_T$ имеют одинаковый знак.

19. Выбирая в качестве независимых переменных T , p и N и полагая затем $\delta T = \delta p = 0$, получаем из (3.326)

$$2\delta_2 U = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T, p} \delta N^2 \geq 0, \text{ или } \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T, p} \geq 0.$$

20. Эта задача аналогична задаче 39, гл. 2, однако носит более общий характер. Рассмотрим единичный объем вещества, причем изменением объема будем пренебрегать. Для производных от свободной энергии $F(T, M)$ справедливы соотношения

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_M = -S, \quad (1)$$

$$-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T}\right) = U, \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial M}\right)_T = H. \quad (3)$$

По условию задачи связь между намагниченностью M и магнитным полем H дается соотношением

$$M = \chi_T H. \quad (4)$$

Подставляя (4) в (3) и интегрируя, получаем

$$F(T, M) = F(T, 0) + \frac{1}{2} \frac{M^2}{\chi_T} \left[= F(T, 0) + \frac{1}{2} \chi_T H^2 \right]. \quad (5)$$

Таким образом,

$$S(T, M) = S(T, 0) - \frac{1}{2} \left(\frac{d}{dT} \chi_T^{-1}\right) M^2, \quad (6)$$

$$U(T, M) = U(T, 0) + \frac{1}{2} \left(\chi_T^{-1} - T \frac{d}{dT} \chi_T^{-1}\right) M^2, \quad (7)$$

где

$$S(T, 0) = -F'(T, 0), \quad U(T, 0) = F(T, 0) - TF'(T, 0).$$

Замечание. В частном случае, когда справедлив закон Кюри — Вейсса

$$\chi_T^{-1} = \frac{T - \Theta}{C}, \quad (8)$$

решение задачи 39 в гл. 2 получается без использования соотношений (6) и (7).

21. а) В случае независимых переменных T , V и N в качестве термодинамической функции следует выбрать свободную энергию Гельмгольца $F(=U - TS)$, так что имеем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T, V} = \mu - T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial N}\right)_V = \mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V, N}.$$

б) Для перехода от независимых переменных T , V , $\xi = \mu/T$ к T , V , μ учтем, что

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{\mu, V} = -\frac{\mu}{T^2}, \quad \left(\frac{\partial \xi}{\partial \mu}\right)_{T, V} = \frac{1}{T}.$$

Тогда получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V, \xi} &= \frac{\partial(N, \xi, V)}{\partial(T, \xi, V)} = \frac{\partial(N, \xi, V)/\partial(T, \mu, V)}{\partial(T, \xi, V)/\partial(T, \mu, V)} = \\ &= \left| \begin{array}{cc} \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\mu, V} & \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V} \\ \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{\mu, V} & \left(\frac{\partial \xi}{\partial \mu} \right)_{T, V} \end{array} \right| \frac{1}{(\partial \xi / \partial \mu)_{T, V}} = \\ &= \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\mu, V} - \frac{(\partial \xi / \partial T)_{\mu, V}}{(\partial \xi / \partial \mu)_{T, V}} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\mu, V} + \frac{\mu}{T} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V}. \end{aligned}$$

Первое слагаемое легко переписать в виде

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\mu, V} = \frac{\partial(N, \mu, V)}{\partial(T, \mu, V)} = \frac{\partial(N, \mu, V)}{\partial(N, T, V)} \frac{\partial(N, T, V)}{\partial(T, \mu, V)} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N, V} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V}.$$

Таким образом,

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V, \mu/T} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V} \left[\frac{\mu}{T} - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V, N} \right].$$

Подставляя в это выражение соотношение, полученное в п. «а», приходим к искомому результату.

в) Для решения задачи нужно знать разность теплоемкостей при постоянном объеме в случае постоянного числа частиц и в случае $\xi = \text{const}$. Перейдя от независимых переменных T, V и ξ к T, V и N , получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi} &= \frac{\partial(U, \xi, V)}{\partial(T, \xi, V)} = \frac{\partial(U, \xi, V)/\partial(T, N, V)}{\partial(T, \xi, V)/\partial(T, N, V)} = \\ &= \left| \begin{array}{cc} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N, V} & \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T, V} \\ \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{N, V} & \left(\frac{\partial \xi}{\partial N} \right)_{T, V} \end{array} \right| \frac{1}{(\partial \xi / \partial N)_{T, V}} = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N, V} - \frac{(\partial \xi / \partial T)_{N, V}}{(\partial \xi / \partial N)_{T, V}} \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T, V} = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T, V} \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\xi, V}. \end{aligned}$$

Первое из равенств «в» получается путем подстановки соотношения «б». Для доказательства неравенства используем тот факт, что в нашем случае соотношение (3.35в) переходит в $(\partial \mu / \partial N)_{T, V} \geq 0$. Тогда очевидно, что $(\partial N / \partial \mu)_{T, V} = 1 / (\partial \mu / \partial N)_{T, V} \geq 0$.

22. Теплоемкость при постоянном объеме обычно определяется для постоянного числа частиц, т. е. $C_{V, N} = T (\partial S / \partial T)_{V, N}$.

Перейдем от переменных T, V и N к T, V и μ :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N} &= \frac{\partial (S, N, V)}{\partial (T, N, V)} = \frac{\partial (S, N, V) / \partial (T, \mu, V)}{\partial (T, N, V) / \partial (T, \mu, V)} = \\ &= \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mu, V} & \left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_{T, V} \\ \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\mu, V} & \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V} \end{vmatrix} \frac{1}{(\partial N / \partial \mu)_{T, V}} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mu, V} - \\ &\quad - \frac{(\partial N / \partial T)_{\mu, V}}{(\partial N / \partial \mu)_{T, V}} \left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_{T, V}. \end{aligned}$$

Первый член в правой части связан с теплоемкостью при постоянном объеме и постоянном химическом потенциале $C_{V, \mu} = T (\partial S / \partial T)_{V, \mu}$. Для преобразования производной $(\partial S / \partial \mu)_{T, V}$ во втором члене воспользуемся одним из соотношений Максвелла. Из (3.5) имеем

$$S = - \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \quad P = - \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T, \mu}, \quad N = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T, V}$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_{T, V} &= - \frac{\partial^2 J}{\partial \mu \partial T} = \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N} &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, \mu} - \frac{(\partial N / \partial T)_{V, \mu}}{(\partial N / \partial \mu)_{T, V}}. \end{aligned} \quad (1)$$

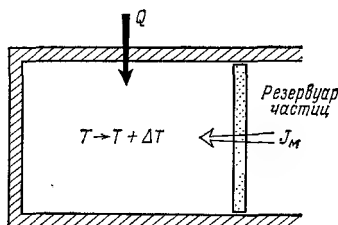
Умножая обе стороны на T , получаем

$$C_{V, N} = C_{V, \mu} - \frac{T (\partial N / \partial T)_{V, \mu}^2}{(\partial N / \partial \mu)_{T, V}}. \quad (2)$$

23. Согласно соотношению (2) предыдущей задачи, имеем (аналогично неравенству $C_V \leq C_P$)

$$C_{V, N} \leq C_{V, \mu}. \quad (1)$$

Для выяснения физического смысла этого неравенства будем следовать примеру, рассмотренному в § 9. Пусть ΔT представляет



Ф и г. 60.

увеличение температуры в результате передачи тепла Q (действие A) системе, окруженной стенками, проницаемыми для частиц (фиг. 60). Кроме потока тепла, имеется также поток частиц J_M

(вторичная реакция b). В соответствии с принципом Ле-Шателье — Брауна увеличение температуры $(\Delta T)_N$ в случае, когда поток J_M отсутствует, больше ее увеличения $(\Delta T)_\mu$ при наличии такого потока (т. е. при постоянном μ)

$$(\Delta T)_N > (\Delta T)_\mu. \quad (2)$$

Так как $(\Delta T)_N = Q/C_{V, N}$, а $(\Delta T)_\mu = Q/C_{V, \mu}$, неравенства (2) и (1) имеют один и тот же смысл.

З а м е ч а н и е. В случае постоянного давления нельзя рассматривать теплоемкость $C_{p, \mu}$ для однокомпонентной системы, так как в этом случае переменные T , p и μ не являются независимыми, а связаны уравнением Гиббса — Дюгема.

24. Эта задача аналогична задаче 19 в гл. 1 и задаче 14 в гл. 2; ее решение, однако, можно упростить, используя якобианы. Имеем

$$\begin{aligned} \chi_S &= \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_S = \frac{\partial (M, S)}{\partial (H, S)} = \frac{\partial (M, S)}{\partial (M, T)} \frac{\partial (M, T)}{\partial (H, T)} \frac{\partial (H, T)}{\partial (H, S)} = \\ &= \frac{(\partial S / \partial T)_M (\partial M / \partial H)_T}{(\partial S / \partial T)_H} = \frac{(\partial M / \partial H)_T T (\partial S / \partial T)_M}{T (\partial S / \partial T)_H} = \chi_T \frac{C_M}{C_H}. \end{aligned}$$

Проводя преобразования, аналогичные (3.39), находим

$$\begin{aligned} C_M &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M = T \frac{\partial (S, M)}{\partial (T, M)} = T \frac{\partial (S, M) / \partial (T, H)}{\partial (T, M) / \partial (T, H)} = \\ &= \frac{T}{(\partial M / \partial H)_T} \left| \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H & \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \\ \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H & \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \end{pmatrix} \right| = \\ &= \frac{T}{(\partial M / \partial H)_T} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right] = \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H - T \frac{(\partial M / \partial T)_H^2}{(\partial M / \partial H)_T} = C_H - T \frac{(\partial M / \partial T)_H^2}{(\partial M / \partial H)_T}. \end{aligned} \quad (1)$$

При переходе к последней строке мы применили соотношение Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H. \quad (2)$$

Это соотношение получается, если вместо $dF = -SdT + HdM$ рассмотреть $F^* = F - HM$ и

$$dF^* = -SdT - M dH. \quad (3)$$

(Здесь все величины S , M , C_M и C_H определены на единицу массы магнетика.)

25. В соответствии с условием задачи

$$T \frac{dS(T, 0)}{dT} = C_{M=0} = \frac{b}{T^2}. \quad (1)$$

Интегрируя, получаем

$$S(T, 0) = -\frac{1}{2} \frac{b}{T^2} + B \quad (B = \text{const}). \quad (2)$$

Проинтегрируем теперь соотношение $dF(T, 0)/dT = -S(T, 0)$, в итоге имеем

$$F(T, 0) = A - BT - \frac{b}{2T} \quad (A = \text{const}). \quad (3)$$

Подставив выражение

$$M = \frac{CH}{T} \quad (C = \text{const}) \quad (4)$$

в соотношение (5) задачи 20, найдем

$$F(T, M) = A - BT - \frac{b}{2T} + \frac{TM^2}{2C}. \quad (5)$$

Таким образом,

$$S(T, M) = -\frac{\partial F}{\partial T} = B - \frac{b}{2T^2} - \frac{M^2}{2C}, \quad (6)$$

откуда

$$C_M = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M = \frac{b}{T^2} \quad (= C_{M=0}). \quad (7)$$

Так как соотношение (6) можно переписать в виде

$$S(T, H) = B - \frac{b}{2T^2} - \frac{CH^2}{2T^2}, \quad (8)$$

то

$$C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H = \frac{b + CH^2}{T^2}. \quad (9)$$

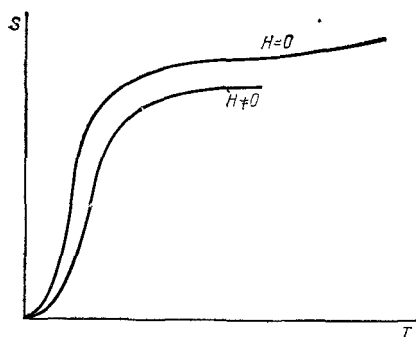
Для получения адиабатической магнитной восприимчивости по самому физическому смыслу этой величины следует исключить T из (6). Учитывая (4), получаем

$$S(H, M) = B - \frac{1}{2} b \left(\frac{M}{CH} \right)^2 - \frac{M^2}{2C} \quad (10)$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} \chi_S &= \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{S, H=H_0} = -\frac{(\partial S / \partial H)_M}{(\partial S / \partial M)_H} = \\ &= \frac{bM^2 / C^2 H_0^2}{bM / C^2 H_0^2 + M / C} = \frac{C}{T} \frac{b}{b + CH_0^2}. \end{aligned} \quad (11)$$

26. В соответствии с третьим законом при $T \rightarrow 0$ энтропия стремится к некоторому предельному значению, не зависящему от H . Это значит, что $(\partial S / \partial H)_T \rightarrow 0$ ($T \rightarrow 0$). Следовательно, учитывая соотношение (2) из задачи 24, получаем $\lim_{T \rightarrow 0} (\partial M / \partial T)_H =$



Ф и г. 61.

$= 0$. Подставляя $M = \chi_T H$, находим

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \chi_T}{\partial T} = 0.$$

З а м е ч а н и е. Отсюда видно, что как закон Кюри $\chi = C/T$, так и закон Кюри — Вейсса $\chi = C/(T - \Theta)$ справедливы лишь до некоторой конечной температуры. При $T \rightarrow 0$ должны наблюдаться отклонения от этих законов.

27. Если построить энтропию парамагнитного вещества как функцию температуры при постоянном H , то в соответствии с третьим законом она будет стремиться при $T \rightarrow 0$ к постоянному значению (нулю) при любом H . Кривые для $H \neq 0$ и $H = 0$ стремятся к одному и тому же пределу при $T \rightarrow 0$, как показано на фиг. 61. Для не слишком больших H можно использовать соотношение (6) в решении задачи 20:

$$S = S(T, 0) - \frac{1}{2} \left(\frac{d}{dT} \chi T^{-1} \right) M^2 = S(T, 0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d}{dT} \chi_T \right) H^2.$$

При $T \rightarrow 0$, как было показано в предыдущей задаче, $(d\chi_T/dT) \rightarrow 0$. Это значит, что если при некоторой конечной температуре уменьшать магнитное поле от заданной величины до нуля, то температура при этом будет уменьшаться лишь до определенного конечного значения и никогда не достигнет 0°K .

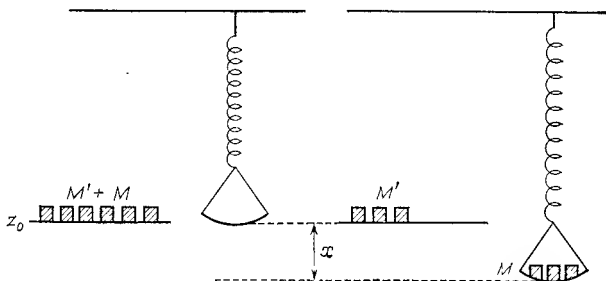
28. К концу пружины привязана пластина, на которой установлен груз массой M . Вес этого груза уравнивает натяжение пружины X . Пусть z_0 — высота, на которой находится пластина при $X = 0$ и $M = 0$, а x — растяжение при $X = Mg$ (g — ускорение свободного падения). Полная потенциальная энергия W груза, помещенного на пластину, и части груза (массой M'), оставшейся на высоте z_0 (фиг. 62), равна

$$\begin{aligned} W &= Mg(z_0 - x) + M'gz_0 = \\ &= -Mgx + (M + M')gz_0 = -Xx + \text{const.} \end{aligned}$$

Далее, если $F(T, x)$ обозначает свободную энергию пружины при температуре T и растяжении x , то

$$F^* = F(T, x) - Xx = F + W + \text{const} \quad (1)$$

есть свободная энергия всей системы, включая грузы. (Так как грузы представляют собой чисто механическую систему, то их сво-



Ф и г. 62.

бодная энергия совпадает с потенциальной.) Если обозначить через k упругую постоянную пружины, то

$$X = kx \quad (2)$$

и

$$F = F(T, 0) + \frac{1}{2} kx^2, \quad (3)$$

так что

$$F^* = \frac{1}{2} kx^2 - Xx + F(T, 0) = -\frac{X^2}{2k} + F(T, 0), \quad (4)$$

$$dF^* = dF(T, 0) + (kx - X) dx - x dX = dF(T, 0) - x dX. \quad (5)$$

Последний член в (5) можно переписать в виде

$$-x dX = d\left(\frac{1}{2} kx^2\right) + dW = d\left(\frac{1}{2} kx^2\right) - d(Xx),$$

т. е. dF^* представляет собой сумму возрастания свободной энергии пружины и уменьшения потенциальной энергии грузов при растяжении пружины.

З а м е ч а н и е. Следует проверить, что $(\partial F^*/\partial T)_x = -S$, а величина $F^* + TS = U$ действительно представляет сумму внутренней энергии пружины и потенциальной энергии грузов.

29. Как было показано в задаче 20, при однородном намагничивании парамагнитного тела объемом V его свободная энергия возрастает на величину $\frac{1}{2} VM^2/\chi_T$, где M — приобретенный телом магнитный момент (на единицу объема; полный магнитный момент

равен при этом VM). Таким образом,

$$F(T, M) = F(T, 0) + \frac{1}{2} V \frac{M^2}{\chi_T}, \quad (1)$$

где $F(T, 0)$ — свободная энергия при $M = 0$. Энергия взаимодействия между внешним полем H и магнитным моментом имеет вид

$$W = -H M V = -\chi_T H^2 V.$$

(Эта величина аналогична энергии взаимодействия груза с гравитационным полем в предыдущей задаче.) При этом величину

$$F^* = F + W = F(T, 0) - \frac{1}{2} \chi_T H^2 V \quad (2)$$

можно рассматривать как сумму свободной энергии системы и энергии взаимодействия парамагнетика с магнитным полем.

Для диэлектрика с диэлектрической проницаемостью ϵ электрическая поляризация P (величина, аналогичная магнитному моменту M в рассмотренном выше примере) в электрическом поле E принимает значение $P = (\epsilon - 1) E / 4\pi$. [Величина $(\epsilon - 1)/4\pi$ соответствует величине χ .] Таким образом, согласно соотношениям (1) и (2),

$$F(T, P) = F(T, 0) + \frac{2\pi V P^2}{\epsilon - 1}, \quad (3)$$

$$F^*(T, E) = F(T, 0) - \frac{\epsilon - 1}{8\pi} V E^2. \quad (4)$$

Энтропию S можно получить как из F , так и из F^* . В случае магнетика имеем

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_M = S(T, 0) - \frac{1}{2} V \left(\frac{\partial}{\partial T} \chi_T^{-1} \right) M^2 = \\ &= S(T, 0) + \frac{V}{2\chi_T^2} \chi_T' M^2 = S(T, 0) + \frac{1}{2} V \chi_T' H^2 \end{aligned} \quad (5)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F^*}{\partial T} \right)_H = S(T, 0) + \frac{1}{2} V \chi_T' H^2. \quad (5')$$

Аналогично, для диэлектрика

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial F^*}{\partial T} \right)_E = S(T, 0) + \frac{V}{8\pi} \epsilon' E^2. \quad (6)$$

30. Из соотношения (6) предыдущей задачи имеем

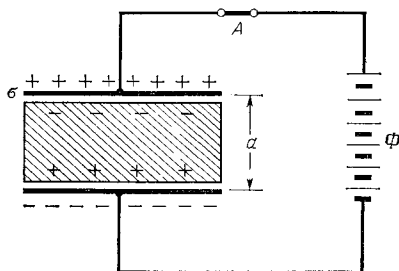
$$S(T, E) = S(T, 0) + \frac{V}{8\pi} \frac{d\epsilon}{dT} E^2. \quad (1)$$

а) Когда цепь замкнута, между пластинами конденсатора удерживается постоянная разность потенциалов Φ и устанавливается постоянное поле $E_0 = \Phi/a$ (фиг. 63). Из соотношения (1) находим

$$C_E = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E = C_0(T) + \frac{V}{8\pi} T \frac{d^2 \epsilon}{dT^2} E_0^2. \quad (2)$$

Здесь $C_0(T) = T dS(T, 0)/dT$.

б) Если цепь вообще не замыкалась, то $E = 0$ и теплоемкость равна $C_0(T)$. Когда цепь замыкается при температуре T_0 , на



Ф и г. 63.

пластинах конденсатора появляется поверхностный заряд $\sigma = D/4\pi = \epsilon_0 E_0/4\pi$ [здесь D — электрическая индукция, $\epsilon_0 = \epsilon(T_0)$]. При размыкании цепи поверхностный заряд остается и индукция D в диэлектрике сохраняет постоянную величину. Теплоемкость в этом случае будет

$$C_D = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_D = C_0(T) + \frac{V}{8\pi} T \frac{d^2 \epsilon}{dT^2} E^2 + \frac{V}{8\pi} T \frac{d\epsilon}{dT} \left(\frac{\partial E^2}{\partial T} \right)_D. \quad (3)$$

Так как $D = \epsilon E$, имеем

$$\left(\frac{\partial E^2}{\partial T} \right)_D = -\frac{2E^2}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT}.$$

Подставляя это выражение в (3) и учитывая, что $\epsilon_0 E_0 = \epsilon E = D$, получаем

$$C_D = C_E - \frac{VT}{4\pi} \frac{D^2}{\epsilon^3} \left(\frac{d\epsilon}{dT} \right)^2. \quad (4)$$

31. При изотермическом квазистатическом увеличении потенциала от 0 до Φ диэлектрик поглощает тепло $d'Q = T dS$. Зависимость энтропии S от электрического поля дается соотношением (6) в решении задачи 29:

$$S(T, E) - S(T, 0) = V \frac{d\epsilon(T)}{dT} \frac{E^2}{8\pi}. \quad (1)$$

Если расстояние между пластинами конденсатора равно a , а разность потенциалов Φ , то электрическое поле $E = \Phi/a$. Таким образом, при увеличении потенциала от 0 до Φ в диэлектрике выделяется тепло

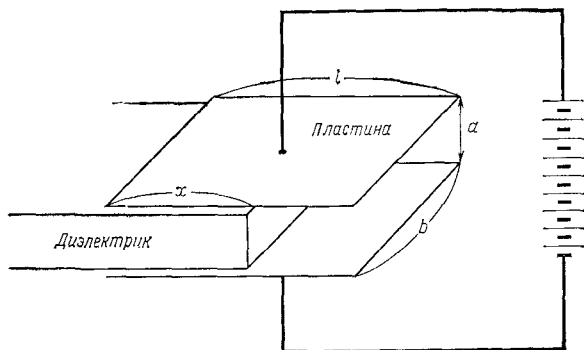
$$\begin{aligned} -Q &= - \int_{\Phi=0}^{\Phi} T dS = T \left[S(0, T) - S\left(\frac{\Phi}{a}, T\right) \right] = \\ &= -VT \frac{d\varepsilon(T)}{dT} \frac{\Phi^2}{8\pi a^2}. \end{aligned} \quad (2)$$

Эту формулу можно переписать в другом виде:

$$-Q = \frac{1}{2} C \Phi^2 \frac{d \ln \varepsilon^{-1}(T)}{d \ln T}; \quad (3)$$

здесь $C = \varepsilon A/4\pi a$ — емкость плоского конденсатора, A — площадь пластин. Величина $1/2 C \Phi^2$ представляет собой электростатическую энергию, запасенную в конденсаторе.

32. Пусть a обозначает расстояние между пластинами, b — ширину, l — длину пластин конденсатора, а x — расстояние,



Ф и г. 64.

на которое вдвинут в глубь конденсатора диэлектрик (фиг. 64). Объем диэлектрика V_1 в поле E равен $V_1 = abx$. Оставшийся объем конденсатора, не занятый диэлектриком, $V_0 = ab(l - x)$. Так как электрическое поле $E = \Phi/a$ постоянно, можно использовать выражение для свободной энергии F^* , полученное в решении задачи 29. Полная свободная энергия запишется в виде

$$\begin{aligned} F_{\text{полн}} &= F(T, 0) - \frac{V_1}{8\pi} (\varepsilon - 1) E^2 + \frac{V_0}{8\pi} E^2 = \\ &= F(T, 0) - \frac{abx}{8\pi} \varepsilon E^2 + \frac{abl}{8\pi} E^2. \end{aligned}$$

Здесь $F(T, 0)$ — свободная энергия всего диэлектрика в отсутствие электрического поля. Второе слагаемое представляет собой сумму изменения свободной энергии диэлектрика при его поляризации электрическим полем и энергию его взаимодействия с полем, а третье слагаемое — энергию электрического поля. При возрастании x свободная энергия уменьшается, так что диэлектрик вытягивается в конденсатор с силой

$$X = -\frac{\partial F_{\text{полн}}}{\partial x} = \frac{ab\epsilon}{8\pi} E^2.$$

33.

$$J = -pV = -NkT, \quad (1)$$

$$\mu = \varphi + kT \ln \frac{p}{p_0}. \quad (2)$$

Из (2) следует

$$p = p_0 e^{(\mu - \varphi)/kT} = \frac{NkT}{V}, \quad (3)$$

или

$$J(T, V, \mu) = -p_0 V e^{(\mu - \varphi)/kT}. \quad (4)$$

Дифференцируя (4) по μ и V , получаем, учитывая (3),

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T, V} = -\frac{p_0 V}{kT} e^{(\mu - \varphi)/kT} = -N \quad (5)$$

и

$$\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T, \mu} = -p_0 e^{(\mu - \varphi)/kT} = -p. \quad (6)$$

Имеем также

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V, \mu} &= -p_0 V e^{(\mu - \varphi)/kT} \left[\frac{\partial \ln p_0}{\partial T} + \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu - \varphi}{kT}\right)_{\mu} \right] = \\ &= -N \left(kT \frac{\partial \ln p_0}{\partial T} - \frac{\partial \varphi}{\partial T} - \frac{\mu - \varphi}{T} \right). \end{aligned}$$

Но в силу (2) это означает

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V, \mu} = N \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S. \quad (7)$$

34. Скорость изменения температуры резиновой ленты при ее адиабатическом удлинении дается выражением

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = -\frac{(\partial S / \partial l)_T}{(\partial S / \partial T)_l} = \frac{T}{C_l} \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_l. \quad (1)$$

Здесь C_l — теплоемкость при постоянной длине. Мы использовали соотношение Максвелла $(\partial S / \partial l)_T = -(\partial X / \partial T)_l$, получающееся

из соотношения $dF = -S dT + X dl$. Для $T = T_0$ имеем

$$\left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_l = A (L - L^{-2}) - \alpha A T_0 L^{-2},$$

так что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l} \right)_S = \frac{T_0}{C_l} A [L - (1 + \alpha T_0) L^{-2}].$$

Изменение температуры, обусловленное адиабатическим увеличением длины в L раз (от $L=1$ до L), равно

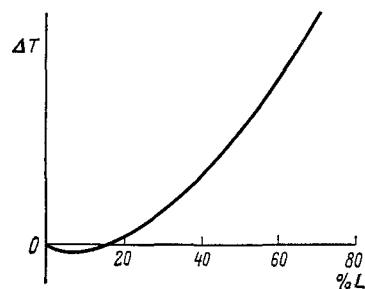
$$\begin{aligned} \Delta T &= \int_{l_0}^{Ll_0} \left(\frac{\partial T}{\partial l} \right)_S dl = \frac{T_0 A l_0}{C_l} \int_1^L [L - (1 + \alpha T_0) L^{-2}] dL = \\ &= \frac{A l_0}{2 C_l} T_0 \frac{L-1}{L} [L^2 + L - 2(1 + \alpha T_0)]. \end{aligned} \quad (2)$$

При $T_0 = 300^\circ \text{K}$ имеем $\delta = \alpha T_0 = 0,21$. Выражение в скобках в формуле (2) обращается в нуль при $L = 1 + \varepsilon$, где ε определяется из условия $3\varepsilon + \varepsilon^2 = 2\delta$, т. е.

$$\varepsilon = \frac{2}{3} \delta - \frac{1}{3} \varepsilon^2 \approx 0,14 - \frac{1}{3} 0,020 \approx 0,13.$$

На фиг. 65 представлена зависимость ΔT от L , описываемая формулой (2).

З а м е ч а н и е. Соотношение между напряжением и деформацией, использованное в этой задаче, может быть получено для резины путем применения методов статистической механики в теории упругости. Его можно также с успехом применять к не слишком сильно вулканизированным резинам и к некоторым другим видам резиноподобных веществ. Рассмотренный здесь тепловой эффект называется эффектом Джоуля. Как видно из фиг. 65, при малых деформациях $\Delta T < 0$, что связано с тепловым расширением. Если же не говорить об этой области, то такие резиноподобные вещества при адиабатическом



Ф и г. 65.

удлинении нагреваются ($\Delta T > 0$). Это явление характерно для упругости резиноподобных материалов. В правильности полученных результатов легко убедиться с помощью экспериментов с резиновой лентой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Callen Н. В., Thermodynamics, New York, 1960.

Равновесие фаз и химическое равновесие

В настоящей главе не вводится никаких новых принципов. Здесь мы будем иметь дело лишь с наиболее важными применениями термодинамики в физике и в физической химии, а именно с ее применениями к изучению равновесия между различными фазами однокомпонентной системы и равновесия между фазами системы, состоящей из двух или более компонентов. Мы обсудим также использование термодинамики при решении общих проблем химического равновесия, связанных с диссоциацией и рекомбинацией частиц, из которых состоят отдельные компоненты. В разделе «Основные положения» рассматриваются некоторые теоремы и представления, полезные при исследовании указанных задач.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

§ 1. Фаза

Однородное в физическом и химическом отношении вещество мы рассматриваем как одну фазу. Различные агрегатные состояния (газообразное, жидкое), а также различные кристаллические состояния представляют собой разные фазы.

§ 2. Равновесие между различными фазами чистого вещества

Пусть между двумя фазами 1 и 2 (характеризующие их величины будем помечать соответственно одним или двумя штрихами), находящимися в контакте друг с другом, существует равновесие. В этом случае давление по обе стороны поверхности раздела может быть или одинаковым, или разным в зависимости от природы этой поверхности.

1) *Плоская поверхность, передающая давление.* Из соотношений (3.26а) — (3.26в) имеем

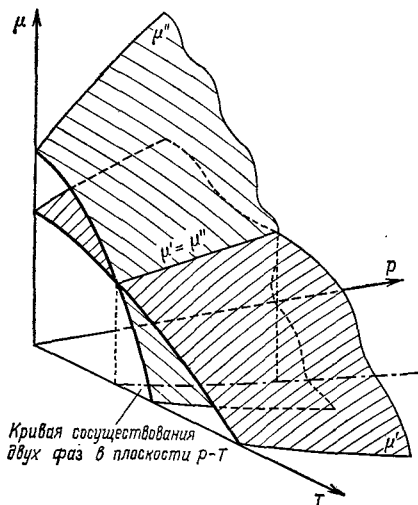
$$p' = p'' = p, \quad (4.1)$$

$$T' = T'' = T \quad (4.2)$$

и

$$\mu'(p, T) = \mu''(p, T), \text{ или } \bar{G}' = \bar{G}''. \quad (4.3)$$

Соотношение (4.3) представляет собой условие фазового равновесия. В пространстве переменных μ , p , T линия пересечения поверхностей $\mu = \mu'$ и $\mu = \mu''$ представляет собой *линию сосуществования двух фаз*. При переходе через эту линию происходит *фазовое превращение*. Всегда реализуется фаза с меньшим значением химического потенциала, поскольку она *более устойчива*. Порядок фазового перехода определяется порядком контакта между поверхностями $\mu = \mu'$ и $\mu = \mu''$. На фиг. 66 представлен фазовый переход первого рода.



Ф и г. 66.

а) *Фазовый переход первого рода*. Условия перехода первого рода имеют вид: $\Delta\mu = \mu' - \mu'' = 0$, $\partial\Delta\mu/\partial T \neq 0$ и $\partial\Delta\mu/\partial p \neq 0$. Из условия (4.3) имеем

$$\Delta \frac{\partial \bar{G}}{\partial p} dp + \Delta \frac{\partial \bar{G}}{\partial T} dT = 0,$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}} = \frac{q}{T \Delta \bar{V}} \quad (4.4)$$

(уравнение Клапейрона — Клаузиуса). Здесь

$$q = T \Delta \bar{S} = T (\bar{S}' - \bar{S}'')$$

— теплота перехода (на 1 моль), а $\Delta \bar{V}$ — изменение объема при переходе (на 1 моль).

б) *Фазовый переход второго рода*. Условия перехода второго рода имеют вид: $\Delta\mu = 0$, $\partial\Delta\mu/\partial T = 0$, $\partial\Delta\mu/\partial p = 0$, в то время как производные второго порядка, вообще говоря, не равны нулю. Таким образом, вдоль линии сосуществования фаз

$$\begin{aligned} \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial p} dp + \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} dT &= 0 \quad \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}}{\partial p} = 0 \right), \\ \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} dp - \frac{\Delta C_p}{T} dT &= 0 \quad \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}}{\partial T} = 0 \right). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Для того чтобы величина dp/dT была конечной, необходимо выполнение условия

$$\begin{vmatrix} \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial p} & \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \\ \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} & -\Delta \frac{C_p}{T} \end{vmatrix} = 0, \quad \text{или} \quad \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial p} \Delta C_p + T \left(\Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)^2 = 0. \quad (4.6)$$

При таком превращении скрытая теплота перехода отсутствует, однако в точке фазового перехода теплоемкость может терпеть разрыв или иметь сингулярности.

Фазовые переходы второго рода, возможно, менее знакомы читателю. Однако нетрудно привести ряд примеров таких переходов в сплавах и в магнетиках. Особый интерес представляет фазовый переход в газе в критической точке $T = T_c$ при постоянной плотности, равной критической.

в) *Фазовые переходы более высокого порядка.* Если все частные производные μ вплоть до $n - 1$ -го порядка непрерывны, а терпит разрыв лишь n -я производная, то говорят, что имеет место фазовый переход n -го порядка.

2) Если поверхность раздела не является плоской, так что существует, вообще говоря, некоторый эффект, обусловленный *поверхностным натяжением*, а также если стенка между двумя фазами проницаема для вещества, но не передает давления, то в разных фазах давление будет различным, т. е.

$$p' \neq p''.$$

С другой стороны, должны выполняться условия (4.2) и (4.3). Это значит, что

$$\bar{G}'(p', T) = \bar{G}''(p'', T).$$

Таким образом, связь между p' и p'' определяется условием

$$\bar{V}' dp' = \bar{V}'' dp'' \quad (\text{уравнение Гиббса — Пойнтинга}). \quad (4.7)$$

§ 3. Поверхностное натяжение

Определение поверхностного натяжения. Работа, необходимая для того, чтобы изменить площадь поверхности между двумя фазами, — это работа против сил поверхностного натяжения. Если учесть это, то уравнение (2.14) для изменения энергии при квазистатическом процессе принимает вид

$$dU = TdS - p'dV' - p''dV'' + \gamma d\sigma + \mu'dN' + \mu''dN''. \quad (4.8)$$

Здесь p' и p'' — внутреннее давление фаз 1 и 2, $\mu'(T, p')$, $\mu''(T, p'')$ — химические потенциалы фаз, а σ — площадь поверхности раздела. *Поверхностное натяжение* γ определяется уравнением

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_{S, V', V'', N', N''}. \quad (4.8')$$

Разность давлений, вызванная поверхностным натяжением. В случае когда поверхность раздела между двумя фазами пред-

ставляет собой сферу радиусом r , разность давлений будет

$$p' - p'' = \frac{2\gamma}{r}. \quad (4.9)$$

Это выражение получается из условия равновесия $dU = 0$ (3.30a) при $dS = dN' = dN'' = 0$, $dV'' = -dV'$ с учетом того обстоятельства, что $dV'/d\sigma = r/2$ в (4.8).

Условия равновесия для энергии переноса массы даются соотношением

$$\mu'(T, p') = \mu''(T, p''). \quad (4.10)$$

Например, радиус r сферической капли жидкости и давление ее паров связаны условием

$$\mu_l\left(T, p_r + \frac{2\gamma}{r}\right) = \mu_g(T, p_r) \quad (4.10')$$

(см. задачу 34).

§ 4. Равновесие в многокомпонентной многофазной системе

Предположим для простоты, что на поверхностях раздела различных фаз существует механическое равновесие, так что давление однородно. Различные компоненты будем обозначать индексами 1, 2, ..., c , а фазы — индексами 1, 2, ..., r . Условия равновесия имеют вид

$$p' = p'' = \dots = p^{(r)} = p, \quad (4.11a)$$

$$T' = T'' = \dots = T^{(r)} = T, \quad (4.11b)$$

$$\begin{aligned} \mu_1' &= \mu_1'' = \dots = \mu_1^{(r)}, \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \quad (4.12)$$

$$\mu_c' = \mu_c'' = \dots = \mu_c^{(r)},$$

или

$$\bar{G}_j' = \bar{G}_j'' = \dots = \bar{G}_j^{(r)}, \quad j = 1, 2, \dots, c. \quad (4.12')$$

Доказательство. Проведем обобщение доказательства, данного в § 6. Пусть каждая фаза обладает энтропией $S^{(k)}$, энергией $U^{(k)}$, объемом $V^{(k)}$, а число молей каждого компонента обозначим через $N_j^{(k)}$. Тогда условия равновесия запишутся в виде:

$$\begin{aligned} \delta S &= \delta S' + \delta S'' + \dots + \delta S^{(r)} = \\ &= \sum_{k=1}^r \left[\frac{\partial S^{(k)}}{\partial U^{(k)}} \delta U^{(k)} + \frac{\partial S^{(k)}}{\partial V^{(k)}} \delta V^{(k)} + \sum_j \frac{\partial S^{(k)}}{\partial N_j^{(k)}} \delta N_j^{(k)} \right] = 0, \quad (a) \end{aligned}$$

$$\delta U = \sum_{k=1}^r \delta U^{(k)} = 0, \quad (б)$$

$$\delta V = \sum_{k=1}^r \delta V^{(k)} = 0, \quad (в)$$

$$\delta N_j = \sum_{k=1}^r \delta N_j^{(k)} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, c. \quad (г)$$

Соотношения (а) — (г) получены при условии, что U , V и N_j постоянны. Используя метод неопределенных множителей Лагранжа, умножим соотношение (б) на $-1/T$, (в) на p/T , а (г) на $-\mu_j/T$ и прибавим найденные выражения к (а). В итоге получим

$$\begin{aligned} \delta S - \frac{1}{T} \delta U + \frac{p}{T} \delta V - \sum_{j=1}^c \frac{\mu_j}{T} \delta N_j = \\ = \sum_{k=1}^r \left[\left(\frac{\partial S^{(k)}}{\partial U^{(k)}} - \frac{1}{T} \right) \delta U^{(k)} + \left(\frac{\partial S^{(k)}}{\partial V^{(k)}} + \frac{p}{T} \right) \delta V^{(k)} + \right. \\ \left. + \sum_j \left(\frac{\partial S^{(k)}}{\partial N_j^{(k)}} - \frac{\mu_j}{T} \right) \delta N_j^{(k)} \right] = 0. \end{aligned}$$

Так как вариации можно считать независимыми, коэффициенты при них, очевидно, равны нулю. Таким образом, мы получаем условия (4.11а), (4.11б) и (4.12).

ОТСТУПЛЕНИЕ 10

Равновесие гетерогенных систем

«Энергия Вселенной постоянна.

Энтропия Вселенной стремится к максимуму».

Этими простыми положениями Клаузиус (1822—1888) резюмировал содержание своей работы «О различных удобных для приложений формах основных уравнений механической теории тепла». Эта работа увидела свет в 1865 г., пятнадцать лет спустя после открытия второго закона (сообщение о чем появилось в Poggendorf Annalen [1]). В этой чрезвычайно важной работе Клаузиус дает те основные формулировки первого и второго законов термодинамики, с которыми мы теперь уже знакомы.

Спустя десять лет, в 1875 г., Гиббс (1839—1903) положил эти формулировки в основу своей знаменитой статьи «О равновесии гетерогенных веществ» [2]. Здесь Гиббс, исходя из первого и второго законов термодинамики, дает наиболее общую формулировку условий равновесия для гетерогенных систем и впервые вводит понятие химического потенциала.

Правило фаз — одно из наиболее красивых следствий условий равновесия в формулировке Гиббса. Статья оставалась почти совсем неизвестной европейским ученым в течение 15 лет, до 1891 г., когда

Оствальд перевел ее на немецкий язык (а позднее, в 1899 г., Ле-Шателье — на французский). Одна из причин этого заключалась в том, что статья Гиббса была опубликована в очень мало распространенном журнале Transactions of the Connecticut Academy [3]. Другая причина была связана с трудностью статьи для понимания.

Оствальд писал: «Стремясь к наибольшей общности и строгости исследования, автор выбрал столь абстрактную и трудно усваиваемую форму изложения, что она требует от читателя незаурядной внимательности и самоотдачи».

Когда работа Гиббса спустя много лет после ее выхода в свет стала известной в Европе, она совершенно не утратила своей новизны. «Содержание работы и сегодня имеет непосредственную ценность, и интерес к ней ни в коей мере не является чисто историческим. Действительно, из того почти неисчерпаемого богатства результатов, которые в ней содержатся или из нее вытекают, пока что может быть использована лишь очень небольшая часть. Заключенные в главах этой работы нетронутые сокровища во всем своем разнообразии и ценности еще ждут исследователей — теоретиков и особенно экспериментаторов. Научившись находить значения энтропии не только для газов, но и для огромного класса разбавленных растворов, мы имеем теперь возможность выразить общие функции, входящие в гиббсовские уравнения, через экспериментально определяемые величины. Частично это уже сделано, но еще больше предстоит сделать».

§ 5. Правило фаз Гиббса

Т е о р е м а. Число степеней свободы f равновесного состояния системы, состоящей из c различных компонентов в разных фазах r , дается выражением

$$f = c - r + 2. \quad (4.13)$$

Под числом степеней свободы подразумевается число внутренних переменных, которые могут произвольно изменяться при заданных условиях равновесия.

Д о к а з а т е л ь с т в о. Внутренние условия равновесия для одной фазы, состоящей из c компонентов, определяются относительными концентрациями компонентов. Это означает, что мы имеем $c - 1$ внутреннюю переменную, описывающую состав фазы. Кроме этих переменных, имеются еще переменные p и T , одинаковые для всех фаз. Так что в случае r фаз мы должны иметь всего $(c - 1)r + 2$ переменных. Химические потенциалы $\mu_j^{(k)}$ ($k = 1, \dots, r$; $j = 1, \dots, c$), как интенсивные величины, определяются только этими внутренними переменными. Так как условия равновесия (4.12) состоят из $(r - 1)c$ уравнений, число свободных параметров, которые могут меняться в равновесном состоянии, будет равно

$$f = (c - 1)r + 2 - (r - 1)c = c - r + 2.$$

Пример. Равновесие двухфазной однокомпонентной системы: $c = 1$, $r = 2$, $f = 1$. Равновесие трехфазной однокомпонентной системы: $c = 1$, $r = 3$, $f = 0$ (тройная точка). Равновесие двухфазной двухкомпонентной системы: $c = 2$, $r = 2$, $f = 2$.

ОТСТУПЛЕНИЕ 11

Классификация фазовых переходов, рассмотренная в § 1, впервые была предложена Эренфестом [12]. Его идея о порядке фазового перехода основывается на разложении величины $\Delta\mu(T + dT, p + dp)$ в ряд Тейлора по степеням dT и dp . Если отличны от нуля члены первого порядка, то мы имеем переход первого рода. Если же члены первого порядка обращаются в нуль *вдоль* кривой равновесия и отличны от нуля члены второго порядка, то мы имеем переход второго рода, который, вообще говоря, сопровождается *конечным* скачком теплоемкости.

Известно много фазовых переходов первого рода, например переход жидкость — пар в чистом веществе, за исключением критической точки, когда теплоемкость C_p становится бесконечной (см. фиг. 53а). Что касается фазовых переходов второго рода, то известно лишь небольшое число примеров, причем имеются определенные отклонения от схемы Эренфеста. Рассмотрим, например, случай перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние; этот переход описывается кривой равновесия в плоскости переменных $H - T$ (H — магнитное поле). Скрытая теплота перехода равна нулю только в точке $H = 0$ кривой равновесия, когда теплоемкость $C_H (= C_V)$ испытывает скачок. Как показал Онсагер [4], для двумерного изинговского ферромагнетика при $H = 0$ теплоемкость $C_H (= C_V)$ логарифмически расходится в точке перехода и непрерывна везде вне ее. Гисса [5, 6] указал, что разложение в ряд Тейлора невозможно, поскольку коэффициенты при производных от μ второго и более высоких порядков для одной или обеих фаз могут обращаться в бесконечность. Таким образом, первоначальная классификация Эренфеста является в значительной мере неполной.

Янг и Ли [7] доказали математическую эквивалентность теории перехода жидкость — пар и теории перехода для простых моделей ферромагнетика. Обе теории имеют одинаковую структуру; кривую намагнитченности можно получить из изотермы в плоскости $p - V$ и наоборот: магнитное поле соответствует химическому потенциалу, а намагнитченность — плотности. Это означает, что переход жидкость — пар становится переходом второго рода, когда испарение вещества происходит в атмосфере его паров.

Теплоемкость C_p следует считать менее фундаментальной величиной, чем C_V , в том смысле, что аномалии в поведении C_V связаны с механизмом упорядочения: дальнейдействующие молекулярные взаимодействия вызывают, по-видимому, скачок C_V , в то время как короткодействующие силы приводят к бесконечному значению C_V в точке перехода. Райс [8] показал, что если короткодействующее взаимодействие не зависит от объема, переход остается переходом второго рода, однако в противном случае система, у которой $C_V = \infty$, будет неустойчивой по отношению к изменению объема и переход становится переходом первого рода. Он установил, что бесконечная теплоемкость может наблюдаться только при переходах первого рода.

§ 6. Химический потенциал газа

Химический потенциал на 1 моль (термодинамический потенциал Гиббса) $\bar{G}(T, p)$ однокомпонентного идеального газа имеет вид

$$\bar{G}(T, p) = \bar{G}(T, p_0) + RT \ln \frac{p}{p_0} \equiv \quad (4.14)$$

$$\equiv \bar{\bar{G}}(T) + RT \ln p. \quad (4.14')$$

Здесь

$$\bar{\bar{G}}(T) = U_0 - C_p^0 T \ln T - T \int_0^T \frac{dT_1}{T_1^2} \int_0^{T_1} C'(T_2) dT_2 - RTi + RT \ln p_0 \quad (4.15a)$$

— химический потенциал при температуре T и нормальном давлении ¹⁾ p_0 (если принять его равным единице, то последний член обратится в нуль), i — химическая постоянная.

Для внутренней энергии на 1 моль имеем также

$$\bar{U}(T) = U_0 + (C_p^0 - R)T + \int_0^T C'(T_1) dT_1. \quad (4.15b)$$

Здесь U_0 — удельная молярная внутренняя энергия при $T = 0$, а C_p^0 — удельная молярная теплоемкость при постоянном давлении, обусловленная поступательным и вращательным движением молекулы (для одноатомного газа $C_p^0 = \frac{5}{2}R$, для двухатомного $C_p^0 = \frac{7}{2}R$, для многоатомного $C_p^0 = 4R$); $C'(T)$ — удельная теплоемкость, обусловленная внутренними колебаниями молекул, которые при комнатной температуре обычно малы.

З а м е ч а н и е. При обычных условиях, т. е. для не очень низких температур и не слишком легких газов, соотношение (4.15a) является хорошим приближением. Однако у легких газов, например у водорода, вращательная теплоемкость не является постоянной ниже 100°K , так что соотношение (4.15a) требует некоторых поправок (см. книгу Кубо «Статистическая механика», [9], гл. 3, пример 1 и задача 6).

Молярный химический потенциал j -го компонента в смеси идеальных газов имеет вид

$$\bar{G}_j(T, p) = \bar{G}_j^0(T, p_0) + RT \ln \frac{p_j}{p_0} \equiv \quad (4.16)$$

$$\equiv \bar{\bar{G}}_j^0(T) + RT \ln p_j = \bar{\bar{G}}_j^0(T) + RT \ln p + RT \ln y_j. \quad (4.16')$$

¹⁾ Далее двойной чертой над символом (например, $\bar{\bar{G}}$) будут отмечаться величины, отнесенные к единице объема при нормальном давлении.

Здесь $\bar{G}_j^0(T, p_0)$ представляет собой химический потенциал¹⁾ чистого j -го компонента при давлении p_0 , $\bar{\bar{G}}_j^0(T)$ — этот же химический потенциал при нормальном давлении $p_0 = 1$, p — полное давление и

$$p_j = y_j p \quad (\text{парциальное давление}),$$

$$y_j = \frac{n_j}{\sum n_j} \quad (\text{молярная доля } j\text{-го компонента}). \quad (4.17)$$

Термодинамический потенциал смеси идеальных газов запишется в виде

$$G(T, p, n_1, \dots, n_c) = \sum_{j=1}^c n_j \bar{G}_j(T, p) = \sum_{j=1}^c n_j G_j^0(T, p) - T \Delta S. \quad (4.18)$$

Здесь

$$\Delta S = -R \sum n_j \ln y_j = -Rn \sum y_j \ln y_j \quad (4.19)$$

— энтропия смешения (см. гл. 2, пример 5; гл. 3, задача 13).

Реальные газы. Чтобы учесть отклонение от идеальности, модифицируем соотношения (4.14) и (4.16) следующим образом:

однокомпонентный газ

$$\bar{G}(T, p) = \bar{\bar{G}}(T) + RT \ln pv, \quad (4.20)$$

смесь

$$\begin{aligned} \bar{G}_j(T, p) &= \bar{\bar{G}}_j^0(T) + RT \ln p_j v_j = \\ &= \bar{\bar{G}}_j^0(T) + RT \ln p + RT \ln y_j v_j. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Здесь $\bar{\bar{G}}$ или $\bar{\bar{G}}_j^0$ обозначает химический потенциал чистого газа при температуре T и нормальном давлении p_0 . Величина v (или v_j) называется *фугативностью* и обладает следующим свойством:

$$\lim_{p \rightarrow 0} v = 1, \quad \lim_{p \rightarrow 0} v_j = 1. \quad (4.22)$$

З а м е ч а н и е. В случае реальных газов выражение (4.15) для $\bar{G}$ и $\bar{\bar{G}}_j^0$ не является точным. Кроме того, парциальное давление $p_j = p y_j$ в (4.21) представляет собой теперь лишь некую формально определенную величину и не имеет прямого физического смысла, как в случае идеального газа. Так как при давлении p , стремящемся к нулю, всякий реальный газ переходит в идеальный, фугативность v должна стремиться к единице при $p \rightarrow 0$.

¹⁾ В дальнейшем индекс 0 будет обозначать чистое однокомпонентное вещество.

§ 7. Химический потенциал и давление насыщенных паров жидкостей и твердых тел

В соответствии с (4.3) молярный химический потенциал чистой жидкости (твердого тела) $\bar{G}_{\text{жидк}}(T, p)$ [$\bar{G}_{\text{твер}}(T, p)$] должен быть равен химическому потенциалу насыщенного пара (при давлении p):

$$\bar{G}_{\text{жидк}}(T, p) = \bar{G}_{\text{газ}}(T, p) = \bar{\bar{G}}_{\text{газ}}(T) + RT \ln p. \quad (4.23)$$

Здесь $\bar{\bar{G}}_{\text{газ}}$ — химический потенциал насыщенного пара. [Мы использовали уравнение для идеального газа (4.14), что возможно, так как давление насыщенного пара жидкостей и твердых тел сравнительно мало.]

Молярный химический потенциал j -го компонента раствора (или твердого раствора) $\bar{G}_{j, \text{жидк}}(T, p)$ определяется соотношением

$$\bar{G}_{j, \text{жидк}}(T, p) = \bar{G}_{j, \text{газ}}(T, p) = \bar{\bar{G}}_{j, \text{газ}}^0(T) + RT \ln p_j. \quad (4.24)$$

Здесь $\bar{G}_{j, \text{газ}}$ — химический потенциал j -го компонента в газовой фазе (которая рассматривается как смесь идеальных газов), $\bar{\bar{G}}_{j, \text{газ}}^0$ — химический потенциал j -го компонента при нормальном давлении p_0 и температуре T , а p_j — давление насыщенного пара j -го компонента в растворе (твердом растворе) [см. (4.16)]. Сравнивая соотношение (4.24) с аналогичным соотношением для чистого жидкого j -го компонента, можно переписать его следующим образом:

$$\bar{G}_{j, \text{жидк}}(T, p) = \bar{G}_{j, \text{жидк}}^0(T, p_j^0) + RT \ln \frac{p_j}{p_j^0}. \quad (4.25)$$

Здесь $\bar{G}_{j, \text{жидк}}^0$ — химический потенциал j -го чистого жидкого компонента. Для него имеем

$$\bar{G}_{j, \text{жидк}}^0 = \bar{\bar{G}}_{j, \text{газ}}^0 + RT \ln \frac{p_j^0}{p_0}, \quad (4.26)$$

где p_j^0 — давление насыщенных паров чистого j -го жидкого компонента при температуре T . Исключая $\bar{\bar{G}}_{j, \text{газ}}^0$ из (4.26) и (4.24), получаем (4.25).

При давлениях, близких к нормальному (например, 1 атм), химический потенциал жидкости (твердого тела) слабо зависит от давления, так что p_j^0 в $\bar{G}_{j, \text{жидк}}^0(T, p_j^0)$ в соотношении (4.25) можно заменить на p . В результате соотношение (4.25) упрощается и принимает вид

$$\bar{G}_{j, \text{жидк}}(T, p) = \bar{G}_{j, \text{жидк}}^0(T, p) + RT \ln \frac{p_j}{p_j^0}. \quad (4.27)$$

Таким образом, мы получили выражение для химического потенциала компонента раствора через химический потенциал чистой жидкости и давление насыщенных паров для каждого компонента. Если учесть изменение давления, которым мы пренебрегли при выводе соотношения (4.27), то вместо него получим

$$\bar{G}_{j, \text{жидк}}(T, p) = \bar{G}_{j, \text{жидк}}^0(T, p) + RT \ln \frac{p_j}{p_j^0} + \int_p^{p_j^0} \bar{V}_j^0 dp. \quad (4.27')$$

Последний член здесь обычно мал.

§ 8. Разбавленные растворы

Двухкомпонентный раствор. Будем обозначать растворитель индексом 1, а растворенное вещество — индексом 2. Молярная концентрация равна $x_1 : x_2$ ($x_1 + x_2 = 1$). При достаточно малых концентрациях давление насыщенных паров растворителя p_1 удовлетворяет уравнению

$$p_1 = x_1 p_1^0 \quad (T = \text{const}, x_1 \rightarrow 1, x_2 \rightarrow 0). \quad (4.28)$$

Это эмпирически установленное предельное соотношение называют *законом Рауля* (величина p_1^0 есть давление насыщенных паров чистого растворителя). Давление насыщенного пара растворенного вещества p_2 удовлетворяет *закону Генри*:

$$p_2 = k_2 x_2 \quad (T = \text{const}, x_2 \sim 0). \quad (4.29)$$

Здесь k_2 — постоянная, характеризующая раствор. Химический потенциал каждого компонента будет

$$\bar{G}_1(T, p) = \bar{G}_1^0(T, p) + RT \ln x_1 \quad (x_1 \sim 1), \quad (4.30a)$$

$$\begin{aligned} \bar{G}_2(T, p) &= \bar{G}_2^0(T, p) + RT \ln \frac{k_2 x_2}{p_2^0} = \\ &= \varphi_2^0(T) + RT \ln x_2. \quad (x_2 \sim 0) \end{aligned} \quad (4.30b)$$

Соотношения (4.29) и (4.30б) выводятся из уравнения Гиббса — Дюгема (см. задачу 13).

Многокомпонентный раствор. Будем обозначать растворитель индексом 1, а растворенные вещества — индексами 2, 3, Молярные концентрации равны $x_1 : x_2 : x_3 : \dots$. По аналогии с (4.28) имеем в пределе $x_1 \sim 1$, $x_2 \rightarrow 0$, $x_3 \rightarrow 0$, ... (закон Рауля для разбавленных растворов)

$$p_1 = x_1 p_1^0, \quad \text{или} \quad \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2 + x_3 + \dots \quad (4.31)$$

В этом случае не представляется возможным определить $\bar{G}_2$, $\bar{G}_3$, ..., p_2 , p_3 , ... из одного лишь уравнения Гиббса — Дюгема.

Однако если допустить, что в пределе сильно разбавленного раствора взаимодействие между растворенными веществами пренебрежимо мало, то можно положить

$$p_j = k_j x_j \quad (j = 2, 3, \dots; x_j \sim 0), \quad (4.32)$$

$$\bar{G}_j = \bar{G}_j^0 + RT \ln \frac{k_j x_j}{p_j^0} = \varphi_j^0 + RT \ln x_j. \quad (4.33)$$

Таким образом, мы имеем полную аналогию с двухкомпонентным случаем.

§ 9. Идеальные растворы (идеальные твердые растворы) и регулярные растворы

Идеальным раствором (идеальным твердым раствором в случае твердых веществ) называется система, для которой во всей области температур, давлений и концентраций справедливы следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \bar{G}_1 &= \bar{G}_1^0(T, p) + RT \ln x_1, \\ \bar{G}_2 &= \bar{G}_2^0(T, p) + RT \ln x_2. \end{aligned} \quad (4.34)$$

Хотя такое вещество и представляет собой *идеализацию*, однако существуют реальные системы, мало отличающиеся от него.

Если идеальный раствор составляется из чистых веществ, то изменение термодинамического потенциала при этом равно

$$\Delta \bar{G} = x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 - x_1 \bar{G}_1^0 - x_2 \bar{G}_2^0 = RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2),$$

или

$$\Delta \bar{H} = 0, \quad \Delta \bar{S} = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (4.35)$$

Последнее равенство определяет энтропию смешения для идеального раствора $\Delta S_{\text{идеал}}$.

Давление насыщенного пара равно:

$$p_1 = x_1 p_1^0, \quad p_2 = x_2 p_2^0. \quad (4.36)$$

Регулярный раствор. Гильдебранд рассматривал растворы, которые он называл регулярными; для них

$$\Delta \bar{H} \neq 0 \quad \text{и} \quad \Delta \bar{S} = \Delta \bar{S}_{\text{идеал}}. \quad (4.37)$$

Существует целый ряд реальных систем, для которых справедливо это приближение. Пусть $\Delta \bar{H}$ является функцией от x_2 . Тогда

$$\begin{aligned} \bar{G}_1 &= \bar{G}_1^0 + \Delta \bar{H} - x_1 \frac{\partial \Delta \bar{H}}{\partial x_2} + RT \ln x_1 = \varphi_1^0(T, p, x_2) + RT \ln x_1, \\ \bar{G}_2 &= \bar{G}_2^0 + \Delta \bar{H} + x_2 \frac{\partial \Delta \bar{H}}{\partial x_2} + RT \ln x_2 = \varphi_2^0(T, p, x_2) + RT \ln x_2. \end{aligned} \quad (4.38)$$

§ 10. Выражения для концентрации растворов

Существуют различные способы выражения концентрации раствора. Обычно употребляются следующие:

1) молярная (молярная) доля,

$$x_2 = \frac{\text{Число молей растворенного вещества}}{\text{Число молей растворителя} + \text{Число молей растворенного вещества}} = \frac{n_2}{n_1 + n_2};$$

2) моляльность m_2 — число молей растворенного вещества в 1 кг растворителя;

3) молярность, или молярная концентрация, C_2 — число молей растворенного вещества в 1 л растворителя.

Обозначим через $\bar{M}_1$ и $\bar{M}_2$ соответственно молекулярный вес растворителя и растворенного вещества, а через ρ и ρ_1 — плотность раствора и растворителя. Перечисленные величины связаны между собой определенными соотношениями:

$$m_2 = \frac{1000}{\bar{M}_1} \frac{x_2}{x_1}, \quad x_2 = \frac{m_2}{m_2 + (1000/\bar{M}_1)}, \quad (4.39)$$

$$C_2 = \frac{m_2 \rho}{1000 + \bar{M}_2 m_2} \cdot 1000, \quad m_2 = \frac{C_2}{\rho - (C_2 \bar{M}_2 / 1000)}. \quad (4.40)$$

При $x_2 \sim 0$ их можно приближенно представить следующим образом:

$$m_2 \sim \frac{1000}{\bar{M}_1} x_2, \quad C_2 \sim \rho_1 m_2. \quad (4.41)$$

§ 11*. Активность и коэффициент активности

Химический потенциал j -го компонента раствора можно по аналогии с (4.34) записать в виде

$$\bar{G}_j(T, p) = \bar{G}_j^0(T, p) + RT \ln a_j(T, p) \approx \quad (4.42)$$

$$\approx \bar{G}_j^0(T) + RT \ln a_j(T). \quad (4.42')$$

Величины $\bar{G}_j^0$ и $\bar{G}_j^0(T)$ были определены ранее (см. § 7). Соотношение (4.42) или (4.42') является определением активности $a_j(T, p)$ j -го компонента раствора. Обычно зависимостью величин $\bar{G}_j^0(T, p)$ и $a_j(T, p)$ от давления можно пренебречь, так что соотношение (4.42') является хорошим приближением. Положив в уравнении (4.42')

$$a_j = \gamma_j x_j, \quad \text{или} \quad \gamma_j = \frac{a_j}{x_j}, \quad (4.43)$$

определим коэффициент активности γ_j . Пусть p — давление насыщенного пара, y_j — концентрация j -го компонента и v_j — фугативность, и пусть для чистого жидкого j -го компонента v_j^0 и p_j^0 обозначают соответственно фугативность и давление насыщенного пара. Тогда

$$a_j = \frac{y_j p}{p_j^0} \frac{v_j}{v_j^0} \xrightarrow{\text{(насыщ. пар} \rightarrow \text{идеальный газ)}} \frac{y_j p}{p_j^0}, \quad (4.44a)$$

$$\gamma_j = \frac{y_j p}{x_j p_j^0} \frac{v_j}{v_j^0} \xrightarrow{\text{(насыщ. пар} \rightarrow \text{идеальный газ)}} \frac{y_j p}{x_j p_j^0}. \quad (4.44b)$$

В случае идеального разбавленного раствора ($x_1 \sim 1$, $x_2 \sim 0$) имеем с учетом (4.33)

$$a_1 \sim x_1, \quad \gamma_1 \sim 1, \quad a_2 \sim \frac{k_2 x_2}{p_2^0}, \quad \gamma_2 \sim \frac{k_2}{p_2^0}. \quad (4.45)$$

Другое определение активности растворенного вещества в общем случае разбавленных растворов. В зависимости от того, какое выражение для концентрации использовать, химический потенциал растворенных веществ в идеальных разбавленных растворах может быть записан несколькими различными способами:

$$\bar{G}_2 = \varphi_2^0 + RT \ln x_2 = \quad (4.46a)$$

$$= \varphi_2' + RT \ln m_2 = \quad (4.46b)$$

$$= \varphi_2'' + RT \ln C_2. \quad (4.46b)$$

Здесь

$$\varphi_2' = \varphi_2^0 - RT \ln \frac{1000}{\bar{M}_1} \quad \text{и} \quad \varphi_2'' = \varphi_2' - RT \ln \rho_1.$$

Чтобы в общем случае записать химический потенциал разбавленного раствора в виде, аналогичном (4.46a) — (4.46b), следует ввести активности a_2^0 , a_2' , a_2'' и коэффициенты активности γ_2^0 , γ_2' , γ_2'' с помощью следующих соотношений:

$$\bar{G}_2 = \varphi_2^0 + RT \ln a_2^0 \equiv \varphi_2^0 + RT \ln (\gamma_2^0 x_2) \quad (a_2^0 = \gamma_2^0 x_2), \quad (4.47a)$$

$$\bar{G}_2 = \varphi_2' + RT \ln a_2' \equiv \varphi_2' + RT \ln (\gamma_2' m_2) \quad (a_2' = \gamma_2' m_2), \quad (4.47b)$$

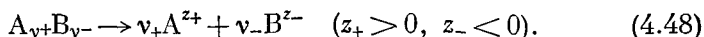
$$\bar{G}_2 = \varphi_2'' + RT \ln a_2'' \equiv \varphi_2'' + RT \ln (\gamma_2'' C_2) \quad (a_2'' = \gamma_2'' C_2). \quad (4.47b)$$

В предельном случае идеального разбавленного раствора все величины γ_2^0 , γ_2' и γ_2'' равны 1.

§ 12*. Растворы сильных электролитов

Растворы, в которых молекулы растворенного вещества полностью диссоциированы на положительные и отрицательные ионы,

называются сильными электролитами. Рассмотрим молекулу растворенного вещества $A_{v+}B_{v-}$, которая диссоциирует в растворе на v_+ положительных ионов A^{z+} с валентностью z_+ и v_- отрицательных ионов B^{z-} с валентностью $|z_-|$:



Из условия электронейтральности имеем

$$v_+z_+ + v_-z_- = 0. \quad (4.49)$$

Если x_2 — концентрация растворенного вещества, x_+ — концентрация положительных, а x_- — отрицательных ионов (в молярных долях), то

$$x_+ = v_+x_2, \quad x_- = v_-x_2. \quad (4.50)$$

Пусть γ_+ — коэффициент активности положительных ионов, а γ_- — отрицательных. Тогда средний коэффициент активности $\bar{\gamma}$ определится из соотношения

$$\bar{\gamma}^v = \gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}, \quad v_+ + v_- = v. \quad (4.51)$$

Молярный химический потенциал растворенного вещества в растворе $\bar{G}_2 \equiv \bar{G}_{A_{v+}B_{v-}}$ записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \bar{G}_2 \equiv \bar{G}_{A_{v+}B_{v-}} &= \Phi_{A_{v+}B_{v-}}^0(T, p) + v_+RT \ln(\gamma_+x_+) + v_-RT \ln(\gamma_-x_-) = \\ &= \Phi_{A_{v+}B_{v-}}^0 + vRT \ln x_2 + RT \ln(v_+^{v_+} v_-^{v_-}) + vRT \ln \bar{\gamma}. \end{aligned} \quad (4.52)$$

Для коэффициента активности $\bar{\gamma}$ имеет место уравнение Дебая — Хюккеля

$$\ln \bar{\gamma} = -\frac{z_+ |z_-| e^2}{2DkT} \frac{\kappa}{1 + \kappa a}, \quad (4.53a)$$

где

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2 N_0 (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2) C_2}{1000 DkT}. \quad (4.53b)$$

Здесь D — диэлектрическая проницаемость, N_0 — число Авогадро ($6,024 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$), e — элементарный электрический заряд (заряд электрона), a — средний диаметр ионов, а C_2 — молярность растворенного вещества.

Ионная сила определяется соотношением

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i = \frac{1}{2} (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2) C_2, \quad (4.54)$$

так что (4.53a) можно переписать следующим образом:

$$\ln \bar{\gamma} = -\frac{z_+ |z_-| A \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}}, \quad (4.55a)$$

где

$$A = \frac{e^3 N_0^2}{(DRT)^{3/2}} \left(\frac{2\pi}{1000} \right)^{1/2}, \quad B = \left(\frac{8\pi e^2 N_0^2}{1000 DRT} \right)^{1/2}. \quad (4.55b)$$

В случае разбавленных растворов в знаменателе выражения (4.53a) можно пренебречь величиной κa по сравнению с единицей. В этом случае (4.55a) можно заменить приближенным соотношением

$$\ln \bar{\gamma} = -z_+ |z_-| A \sqrt{I}. \quad (4.56)$$

Аддитивность энергий для ионов. Величина $\Phi_{A^+ + B^-}^0$ зависит от выбора начального состояния. В качестве такового можно взять, например, состояния чистых веществ A и B, положив

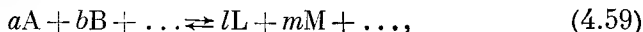
$$\Phi_{A^+ + B^-}^0 = \nu_+ \Phi_{A^+} + \nu_- \Phi_{B^-}. \quad (4.57)$$

Через $\Phi^{A^{z+}}$ и $\Phi^{B^{z-}}$ обозначены известные свободные энергии образования 1 моль ионов A^{z+} и B^{z-} в растворе из чистых веществ. Эти величины определяются экспериментально. Предположение об аддитивности лежит в основе теории электролитической диссоциации Аррениуса. Однако поскольку ионы всегда появляются в виде пар, каждая из которых состоит из положительного и отрицательного ионов, общую аддитивную постоянную можно выбирать произвольным образом. Для удобства обычно полагают

$$\Phi_{H^+}(\text{вод.}) = 0. \quad (4.58)$$

§ 13. Химическое равновесие

Рассмотрим теперь равновесие в случае химической реакции



или

$$\nu_A A + \nu_B B + \dots + \nu_L L + \nu_M M + \dots = 0 \quad (4.59')$$

$$(\nu_A = -a, \quad \nu_B = -b, \dots, \nu_L = l, \quad \nu_M = m, \dots).$$

В дальнейшем будем предполагать, что p и T постоянны, как это часто имеет место при химических реакциях.

Термодинамический потенциал, энтальпия и энтропия реакции. Обозначим термодинамический потенциал Гиббса через $G(n_A, n_B, \dots, p, T)$. Будем рассматривать изменения числа молей каждого компонента

$$\delta n_A = \nu_A \delta \lambda, \quad \delta n_B = \nu_B \delta \lambda, \dots, \delta n_L = \nu_L \delta \lambda, \dots \quad (4.60)$$

Соответствующее изменение δG запишется в виде

$$\delta G = \sum_A \frac{\partial G}{\partial n_A} \delta n_A = \delta \lambda \sum_A \nu_A \bar{G}_A,$$

так что $\partial G/\partial \lambda = \Delta \bar{G}$,

$$\Delta \bar{G} = \sum_A \nu_A \bar{G}_A = -a\bar{G}_A - b\bar{G}_B + \dots + l\bar{G}_L + m\bar{G}_M + \dots \quad (4.61)$$

Здесь $\Delta \bar{G}$ — термодинамический потенциал реакции, а λ — коэффициент продвижения реакции¹⁾. Энтальпию реакции $\Delta \bar{H}$ и энтропию реакции $\Delta \bar{S}$ можно получить из $\Delta \bar{G}$ с помощью соотношений

$$\Delta \bar{G} = \Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S}, \quad (4.62a)$$

$$\Delta \bar{H} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta \bar{G}}{T}, \quad \Delta \bar{S} = -\frac{\partial}{\partial T} \Delta \bar{G}. \quad (4.62b)$$

При $\Delta \bar{G} < 0$ реакция (4.59) идет спонтанно слева направо (пока не наступит подавления реакции).

Условие равновесия имеет вид $\delta G = 0$, или

$$\Delta \bar{G} = \sum_A \nu_A \bar{G}_A = 0. \quad (4.63)$$

Стандартный термодинамический потенциал реакции. Пусть $\bar{G}_A^0, \bar{G}_B^0, \dots$ — соответственно химические потенциалы чистых веществ А, В, ... при температуре T и нормальном давлении (обычно 1 атм). Тогда можно ввести следующие величины:

стандартный термодинамический потенциал реакции

$$\Delta \bar{G} = \sum_A \nu_A \bar{G}_A^0; \quad (4.64a)$$

стандартная энтальпия реакции

$$\Delta \bar{H} = \sum_A \nu_A \bar{H}_A^0 = T^2 \frac{\partial (\Delta \bar{G}/T)}{\partial T}; \quad (4.64b)$$

стандартная энтропия реакции

$$\Delta \bar{S} = \sum_A \nu_A \bar{S}_A^0 = -\frac{\partial \Delta \bar{G}}{\partial T}. \quad (4.64b)$$

Закон действующих масс. Если реакция (4.59) протекает в газах, то

$$\Delta \bar{G} = \sum_A \nu_A [\bar{G}_A + RT \ln (p_A f_A)]$$

(f_A — фугативность²⁾).

¹⁾ Иногда эту величину называют также химической переменной или числом пробегов реакции. — *Прим. ред.*

²⁾ Фугативность f_A — безразмерная величина [вводится аналогично величине ν_A в (4.21)]. Давление p_A выражено через нормальное давление p_0 . Точнее

$$\Delta \bar{G} = \sum_A \nu_A \left(\bar{G}_A^0 + RT \ln \frac{p_A f_A}{p_0} \right).$$

Теперь (4.63) можно переписать в виде

$$K \equiv \prod (p_A f_A)^{\nu_A} \equiv \frac{p_L^l p_M^m \dots f_L^l f_M^m \dots}{p_A^a p_B^b \dots f_A^a f_B^b \dots} = e^{-\Delta \bar{G}/RT}. \quad (4.65)$$

Величина K называется *константой равновесия*. Если газ можно рассматривать как идеальный, имеем просто $f_A = f_B = \dots = 1$.

Аналогично в случае реакции в растворе условие (4.63) можно переписать в виде

$$K \equiv \prod a_A^{\nu_A} \equiv \frac{a_L^l a_M^m \dots}{a_A^a a_B^b \dots} = e^{-\Delta \bar{G}/RT}. \quad (4.66)$$

Пример. $1/2 \text{N}_2 (\text{газ}) + 3/2 \text{H}_2 (\text{газ}) = \text{NH}_3 (\text{газ})$.

Если считать газы идеальными, то в соответствии с (4.65) имеем

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{3/2}} = \exp \left[-\frac{1}{RT} \left(\bar{G}_{\text{NH}_3} - \frac{1}{2} \bar{G}_{\text{N}_2} - \frac{3}{2} \bar{G}_{\text{H}_2} \right) \right].$$

§ 14. Термодинамика электрохимического элемента

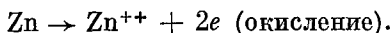
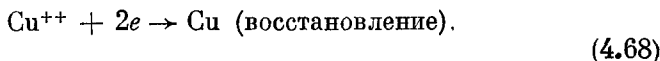
Электрохимический элемент. Если поместить в электролит (представляющий обычно жидкую, но иногда и твердую фазу) два металлических электрода, то между ними возникает электростатическая разность потенциалов.

Примеры

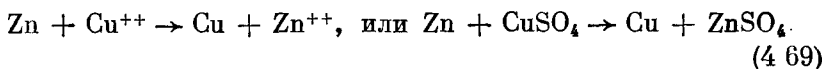
$\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 (\text{вод.}) \mid \text{ZnSO}_4 (\text{вод.}) \mid \text{Zn}$ (элемент Даниэля). (4.67a)

$\text{Ag} (\text{тверд.}), \text{AgCl}_2 (\text{тверд.}) \mid \text{M}^+ \text{Cl}^- (\text{вод.}) \mid \text{Hg}_2 \text{Cl}_2 (\text{тверд.}), \text{Hg} (\text{жидк.})$. (4.67б)

Если замкнуть внешнюю цепь элемента, то по проволоке от анода к катоду потекут электроны (e), причем, вообще говоря, будут происходить *восстановление* катода и *окисление* анода. Например,



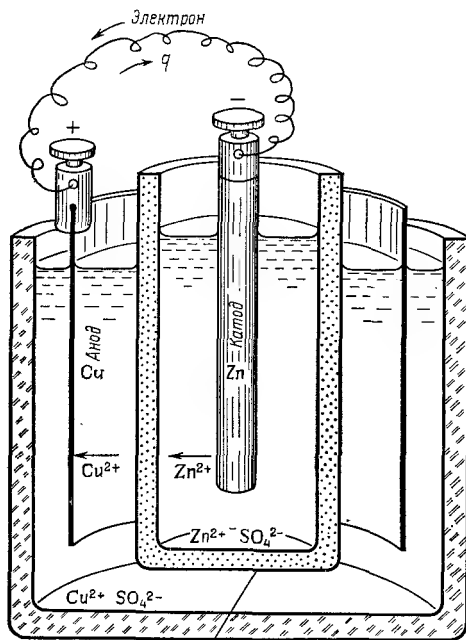
В результате таких реакций на электродах в элементе происходит определенная суммарная реакция, которая сопровождается передачей во внешнюю цепь заряда q . В элементе Даниэля (фиг. 67) в соответствии с (4.68) происходит следующая реакция:



Вообще говоря, из (2.25) следует, что должно выполняться условие

$$-W \leq -\delta G. \quad (4.70)$$

Здесь $(-W)$ — работа, совершенная внешней средой, а $(-\delta G)$ — уменьшение термодинамического потенциала.



Полупроницаемая стенка,
через которую проходят только ионы SO_4^{2-}

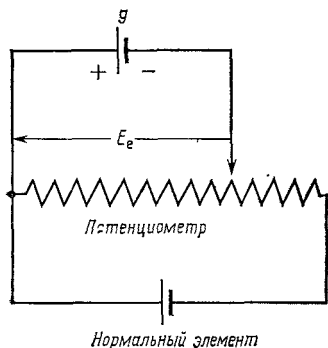
Ф и г. 67. Элемент Даниэля.

Обратимый элемент. Рассмотрим цепь, показанную на фиг. 68. Если к выводам элемента g приложить разность потенциалов E_e , с потенциометра, то ток через элемент перестанет течь и реакция в элементе будет сбалансирована

$$E_e = E \quad (\text{э. д. с. элемента } g).$$

Если, однако, разность потенциалов E_e несколько меньше E , ($E_e < E$), то реакция будет продолжаться, а если E_e несколько больше E , то реакция будет проходить в обратном направлении. Если все физические и химические явления, происходящие в элементе, обратимы, то, поддерживая разность потенциалов E_e равной E , можно вызвать в элементе *квазистатические изменения*.

Элемент такого рода называется обратимым, элементы же, в которых имеются контакты между растворами электролитов, обычно необратимы, однако в некоторых случаях их можно рассматривать приблизительно как обратимые (пример — элемент Даниэля).



Ф и г. 68.

Электродвижущая сила обратимого элемента. Запишем реакцию, которая протекает внутри элемента, в виде (4.59). Если число молей компонентов изменяется в $\delta\lambda$ раз, то при этом переносится электрический заряд

$$\delta q = z\mathfrak{F} \delta\lambda,$$

где $\mathfrak{F}$ — постоянная Фарадея

$$\mathfrak{F} = 96485,3 \text{ кул/г. экв},$$

а $z = 2$ для реакции (4.69). Работа при этом равна $-W = E\delta q$. Так как в данном случае мы имеем обратимый элемент, то в (4.70) следует взять знак равенства, и для э. д. с. E получаем

$$E = -\frac{\Delta\bar{G}}{z\mathfrak{F}}, \quad (4.71)$$

где $\Delta\bar{G}$ — термодинамический потенциал реакции.

Электрохимический потенциал. Если в рассматриваемой системе, находящейся в электростатическом поле с потенциалом Φ (отсчитываемым от нулевого потенциала среды, которую мы считаем заземленной), частица j имеет заряд $z_j e$, то выражение (1.76) следует заменить на

$$d'Z = \sum_j (\mu_j + z_j e \Phi) dN_j = \sum_j \eta_j dN_j. \quad (4.72)$$

Величина $\eta_j = \mu_j + z_j e \Phi$ называется электрохимическим потенциалом j -го компонента системы (если все величины отнесены к 1 моль вещества, то e следует заменить на $\mathfrak{F}$).

Если имеются две фазы, находящиеся соответственно при потенциалах Φ' и Φ'' , то условия равновесия уже не будут определяться соотношением (4.3), а запишутся в виде условия равновесия для энергии переноса массы для j -го компонента по отношению к фазам 1 и 2:

$$\eta_j' = \eta_j''. \quad (4.73)$$

З а м е ч а н и е. Выражение (4.71) для э. д. с. можно получить, рассматривая равновесие между различными фазами, находящимися в контакте внутри элемента (см. задачу 10).

§ 15. Применение третьего закона термодинамики

В соответствии с третьим законом термодинамики термодинамический потенциал, или стандартный термодинамический потенциал реакции, определяемый соотношением

$$\Delta \bar{G} = \Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S},$$

можно получить из калориметрических данных. Величина $\Delta \bar{H}$ определяется *теплотой реакции*, величину $\Delta \bar{S}$ можно вычислить, зная теплоемкость, теплоту плавления и теплоту парообразования в интервале температур от 0° К до температуры, при которой происходит реакция, для всех участвующих в реакции веществ. Например, можно использовать формулу

$$S_{\text{газ}}(T, p) = \int_0^{T_f} C_{p, \text{твер}} \frac{dT}{T} + \frac{L_f}{T_f} + \\ + \int_{T_f}^{T_b} C_{p, \text{жидк}} \frac{dT}{T} + \frac{L_v}{T_b} + \int_{T_b}^T C_{p, \text{газ}} \frac{dT}{T}; \quad (4.74)$$

здесь T_f — точка плавления при давлении p ; L_f — теплота плавления; T_b — точка кипения при давлении p ; L_v — скрытая теплота парообразования; $C_{p, \text{твер}}$, $C_{p, \text{жидк}}$, $C_{p, \text{газ}}$ — теплоемкости при постоянном давлении соответствующих фаз, указанных индексами. Полученные таким образом значения $\Delta \bar{S}$, или $\Delta \bar{S}^0$, совпадают со значениями, найденными по температурной зависимости константы равновесия или по э. д. с. элемента. На основании большого числа экспериментальных данных такого рода Нернст и сформулировал третий закон термодинамики. Таким образом, мы можем вычислить постоянные химического равновесия, э. д. с. элемента и т. д. по калориметрическим данным.

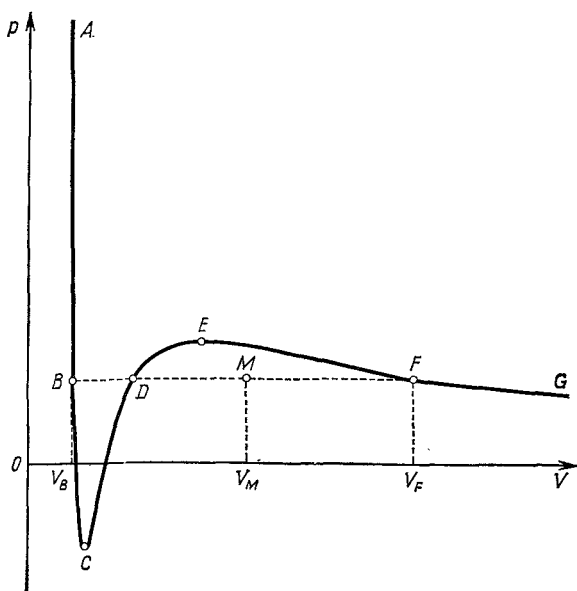
Химическая постоянная. Постоянная i в соотношении (4.15а) дает абсолютное значение энтропии идеального газа. Ее называют иногда постоянной давления пара, так как она дает также абсолютное значение давления пара жидкой или твердой фазы. С помощью статистической механики можно получить ее значение, исходя из молекулярной структуры газа. В рамках термодинамики, однако, эта величина представляет собой просто характеризующую данное вещество постоянную, которую следует находить экспериментально. Так как эта постоянная определяет константы равновесия для газовых реакций, ее называют также химической постоянной.

ПРИМЕРЫ

1. При температуре, лежащей ниже некоторой критической, изотермы ван дер Ваальса имеют в $p - V$ -плоскости минимум и максимум. В интервале между минимумом и максимумом давление падает при уменьшении объема, так что соответствующие состояния являются неустойчивыми и не могут реализоваться. В этой области система разделяется на две фазы: жидкую и газообразную. Каково равновесное давление сосуществования двух этих фаз для заданной изотермы ван дер Ваальса? Как распределяется вся масса системы между этими фазами? Выполнить соответствующее построение.

РЕШЕНИЕ

На фиг. 69 представлена изотерма $ABCDEFG$ для 1 моль газа ван дер Ваальса. На участке AB вещество находится в жидком



Ф и г. 69.

состоянии, а на участке FG — в газообразном. В том случае, когда две фазы находятся в равновесии, должны быть равны их давления [условие (4.1)] и химические потенциалы (4.3). Так, для того чтобы состояния B и F находились в равновесии, они должны лежать на одной горизонтальной линии. Что касается

химических потенциалов (термодинамических потенциалов на 1 моль) состояний B , D и F , то их можно сравнить, рассмотрев изменение химического потенциала вдоль изотермы. Из уравнения

$$d\bar{G} = \bar{V} dp$$

находим

$$\bar{G}(D) - \bar{G}(F) = \int_{FED} \bar{V} dp = \text{плоч. (FEDF)}$$

и

$$\bar{G}(D) - \bar{G}(B) = \text{плоч. (DCBD)}.$$

Таким образом, состояние D обладает более высоким значением термодинамического потенциала, чем B или F , и, следовательно, является неустойчивым. В соответствии с написанными выше уравнениями имеем

$$\bar{G}(B) - \bar{G}(F) = \text{плоч. (FEDF)} - \text{плоч. (DCBD)}.$$

Если горизонтальная линия проходит таким образом, что обе площади равны, то $\bar{G}(B) = \bar{G}(F)$, т. е. мы получаем условие равновесия двух фаз. Если горизонтальная линия проходит выше или ниже, то $\bar{G}(B) < \bar{G}(F)$ или $\bar{G}(B) > \bar{G}(F)$ и становится устойчивой либо жидкая, либо газообразная фаза. Иначе говоря, когда горизонтальная линия BDF разделяет площадь на две равные части, то кривые AB (жидкая фаза) и GF (газообразная фаза) становятся устойчивыми изотермами. Для заданной температуры сосуществование двух фаз имеет место при давлении $p_F (= p_B)$ (давление насыщенного пара).

При сосуществовании двух фаз часть системы находится в жидком, а часть в газообразном состоянии. При этом состояние системы изображается какой-либо точкой на кривой BF . Таким образом, вдоль кривой $GFDBA$ происходит квазистатическое изотермическое сжатие. Отношение количества двух фаз в некоторой промежуточной точке M определяется следующим образом. Пусть из общего числа n молей вещества nx молей находятся в жидкой фазе. Полный объем nV_M представляет собой сумму nxV_B и $n(1-x)V_F$, или

$$xV_B + (1-x)V_F = V_M.$$

Таким образом,

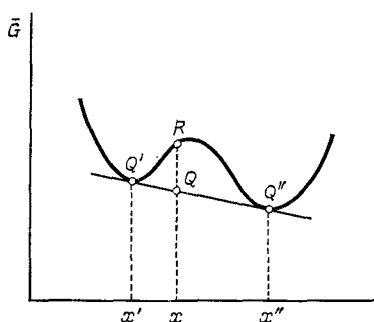
$$\frac{x}{1-x} = \frac{V_F - V_M}{V_M - V_B},$$

т. е. отношение $\overline{MF} : \overline{MB}$ дает отношение числа молей в жидкой и газообразной фазах.

З а м е ч а н и е. Определение равновесной кривой по условию равных площадей называется *правилом Максвелла*.

Строго говоря, состояния, соответствующие кривой CDE , не могут реализоваться как термодинамические состояния, поскольку условие равновесия не удовлетворяется. Поэтому квазистатические процессы, включающие эти состояния, фактически являются лишь гипотетическими. В приведенном выше решении мы применяли уравнение $d\bar{G} = \bar{V} dp$ к таким неравновесным состояниям. Поэтому доказательство нельзя считать вполне строгим. В случае газа ван дер Ваальса можно, однако, устранить этот дефект, используя другое доказательство (см. задачу 47).

2. Термодинамический потенциал на 1 моль в двухкомпонентной системе определяется соотношением $\bar{G}(x) = x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2$. Здесь x_1



Ф и г. 70.

и x_2 — относительные молярные концентрации компонентов в 1 и 2, а $\bar{G}_1$ и $\bar{G}_2$ — химические потенциалы на 1 моль. Показать, что если кривая зависимости $\bar{G}(x)$ ($x = x_1$ или x_2) от x имеет в двух точках Q' и Q'' общую касательную $Q'Q''$ (фиг. 70), то состояния, лежащие между Q' и Q'' , распадаются на две фазы.

РЕШЕНИЕ

Положим $x = x_1$. Из уравнения Гиббса — Дюгема $x_1 \partial \bar{G}_1 / \partial x_1 + x_2 \partial \bar{G}_2 / \partial x_1 = 0$ имеем

$$\frac{\partial \bar{G}}{\partial x_1} = \bar{G}_1 + \frac{dx_2}{dx_1} \bar{G}_2 + x_1 \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x_1} = \bar{G}_1 - \bar{G}_2. \quad (1)$$

Условие существования общей касательной $Q'Q''$ запишем в виде

$$\bar{G}'_1 - \bar{G}'_2 = \bar{G}''_1 - \bar{G}''_2 = \frac{\bar{G}'' - \bar{G}'}{x''_1 - x'_1}. \quad (2)$$

Здесь мы ввели обозначения $\bar{G}_{1,2}(x'_1) = \bar{G}'_{1,2}$ и $\bar{G}'_{1,2}(x''_1) = \bar{G}''_{1,2}$. Учитывая, что $\bar{G} = x'_1 \bar{G}_1 + x'_2 \bar{G}_2$, получаем из (2)

$$\bar{G}'_1 - \bar{G}'_2 = \bar{G}''_1 - \bar{G}''_2 = \frac{x'_1 \bar{G}''_1 + x'_2 \bar{G}''_2 - x'_1 \bar{G}'_1 - x'_2 \bar{G}'_2}{x''_1 - x'_1},$$

откуда

$$\frac{x'_1 \bar{G}'_1 - x'_1 \bar{G}'_2}{x'_1} = \frac{-x'_1 \bar{G}'_1 + x'_1 \bar{G}''_2}{-x'_1} = \frac{x''_1 \bar{G}'_1 + x'_2 \bar{G}''_2 - x'_1 \bar{G}'_1 - x'_2 \bar{G}'_2}{x''_1 - x'_1} = \frac{\bar{G}''_2 - \bar{G}'_2}{0}$$

и

$$\frac{-x'_2 \bar{G}'_1 + x'_2 \bar{G}'_2}{-x'_2} = \frac{x'_2 \bar{G}''_1 - x'_2 \bar{G}''_2}{x'_2} = \frac{x'_1 \bar{G}''_1 + x'_2 \bar{G}''_2 - x'_1 \bar{G}'_1 - x'_2 \bar{G}'_2}{x''_1 - x'_1} = \frac{\bar{G}''_1 - \bar{G}'_1}{0}.$$

Таким образом,

$$\bar{G}'_1 = \bar{G}''_1 \quad \text{и} \quad \bar{G}'_2 = \bar{G}''_2, \quad (3)$$

что эквивалентно соотношению (2). Если справедливо соотношение (3), то, очевидно, справедливо и (2). Соотношение (3) представляет собой условие сосуществования двух фаз с разными молярными концентрациями (обозначенными одним и двумя штрихами). Таким образом, система, имевшая плотность x_1 , в интервале между Q' и Q'' распадается на две фазы, относительное количество которых равно

$$C' = \frac{x''_1 - x_1}{x''_1 - x'_1}, \quad C'' = \frac{x_1 - x'_1}{x''_1 - x'_1}, \quad (4)$$

причем термодинамический потенциал системы (точка Q на фиг. 70) меньше $\bar{G}(x)$ (точка R на фиг. 70). Иначе говоря,

$$C' \bar{G}' + C'' \bar{G}'' < \bar{G}(x). \quad (5)$$

3. Основываясь на определении (4.8), показать, что свободная энергия на единицу площади поверхности раздела равна поверхностному натяжению γ . Показать также, что внутренняя энергия на единицу площади поверхности раздела равна $\gamma - T dy/dT$.

РЕШЕНИЕ

Заметим прежде всего, что понятие поверхностного натяжения имеет ясный смысл лишь в том случае, когда между двумя фазами в состоянии теплового равновесия имеется четкая поверхность раздела. Чтобы определить эту поверхность, надо разделить весь объем на части, занимаемые первой и второй фазами. Тогда будем иметь $V = V' + V''$ и $N = n'V' + n''V''$ ¹⁾, где N — полное число

¹⁾ Точнее говоря, поверхность раздела выбирается перпендикулярной градиенту n' .

частиц в объеме V , а n' и n'' — плотности частиц в каждой фазе, измеренные достаточно далеко от поверхности раздела. При этом для сложной системы величина $F(T, V', V'', \sigma, N', N'') \equiv U - TS$ отличается от величины $F'(T, V', N') + F''(T, V'', N'')$, т. е. от суммы свободных энергий объемов V' и V'' , на которые мы разделили систему. Так как это различие связано с наличием поверхности, то свободная энергия поверхности F_σ определяется следующим образом:

$$F_\sigma = F - (F' + F''). \quad (1)$$

Из (4.8) можно получить следующие уравнения:

$$\begin{aligned} dF &= d(U - TS) = -S dT - p' dV - p'' dV'' + \\ &\quad + \gamma d\sigma + \mu' dN' + \mu'' dN'', \\ dF' &= -S' dT - p' dV' + \mu' dN' \end{aligned}$$

и аналогичное уравнение для dF'' . Из них находим

$$dF_\sigma = -S_\sigma dT + \gamma d\sigma. \quad (2)$$

Здесь $S_\sigma \equiv S - (S' + S'')$ — энтропия поверхности. Из соотношения (2) видно, что F_σ является функцией T и σ . Если при постоянной температуре линейные размеры системы возрастают в $\alpha^{1/2}$ раз, то площадь поверхности увеличится в α раз, так что $F_\sigma(T, \alpha\sigma) = \alpha F_\sigma(T, \sigma)$. Дифференцируя полученное соотношение по α и полагая $\alpha = 1$, находим

$$F_\sigma = \sigma \frac{\partial F_\sigma}{\partial \sigma} = \sigma \gamma.$$

Отсюда видно, что величина γ представляет собой поверхностную свободную энергию на единицу площади. Кроме того, так как γ является функцией только интенсивной переменной T , то для поверхностной энтропии имеем

$$S_\sigma = - \frac{\partial F_\sigma}{\partial T} = - \sigma \frac{d\gamma}{dT}.$$

Таким образом, внутренняя энергия определяется следующим образом:

$$U_\sigma = F_\sigma + TS_\sigma = \left(\gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \right) \sigma, \text{ или } \frac{U_\sigma}{\sigma} = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT}.$$

4. Показать, что давление пара $p_s(T)$ в случае конденсированной фазы (жидкой или твердой) определяется формулой

$$\ln p_s = - \frac{L_0}{RT} + \frac{C_p^0}{R} \ln T + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \frac{C'(T) - C_p''(T)}{R} dT + i.$$

Здесь L_0 — скрытая теплота парообразования при 0°K , а C_p'' — удельная молярная теплоемкость при постоянном давлении для конденсированной фазы [смысл величин C_p^0 , $C'(T)$ и i ясен из соотношений (4.15) и следующих за ними рассуждений].

РЕШЕНИЕ

Энтропию для 1 моль газа получим из (4.14) и (4.15):

$$\bar{S}(T, p) = -\frac{\partial \bar{G}(T, p)}{\partial T} = C_p^0 \ln T + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C'(T) dT + \\ + \frac{1}{T} \int_0^T C'(T) dT + Ri + C_p^0 - R \ln p. \quad (1)$$

В соответствии с третьим законом термодинамики эта величина представляет собой возрастание энтропии при квазистатическом нагревании 1 моль вещества в конденсированной фазе при давлении p от 0 до $T^\circ \text{K}$ и дальнейшем квазистатическом преобразовании его в газ при $T^\circ \text{K}$ путем передачи ему скрытой теплоты L , т. е. равна

$$\int_0^T \frac{C_p''(T) dT}{T} + \frac{L}{T}. \quad (2)$$

Далее, как мы знаем, $L = \bar{H}' - \bar{H}''$ и $(\partial \bar{H}/\partial T)_p = C_p$, так что

$$L = L_0 + \int_0^T (C_p' - C_p'') dT = L_0 + C_p^0 T + \int_0^T (C' - C_p'') dT. \quad (3)$$

[Здесь $L_0 = \bar{H}'(0, p) - \bar{H}''(0, p)$ есть скрытая теплота перехода при 0°K .] Приравнявая величины (1) и (2) и используя (3), получаем

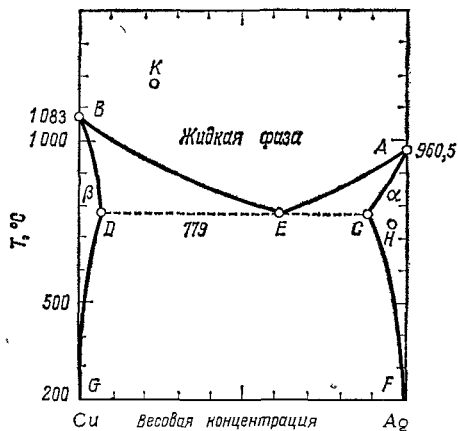
$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C'(T) dT + \frac{1}{T} \int_0^T C'(T) dT + C_p^0 \ln T + \\ + C_p^0 + Ri - R \ln p = \int_0^T \frac{C_p''(T) dT}{T} + \frac{L_0}{T} + C_p^0 + \frac{1}{T} \int_0^T (C' - C_p'') dT.$$

Интегрируя полученное выражение по частям, находим

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p''(T) dT = -\frac{1}{T} \int_0^T C_p''(T) dT + \int_0^T \frac{C_p'' dT}{T}. \quad (4)$$

Отсюда и приходим к искомой формуле. Для вывода соотношения (4) существенную роль играет использование того обстоятельства, что $\lim_{T \rightarrow 0} C_p''(T) = 0$ (третий закон).

З а м е ч а н и е. Если удельная молярная теплоемкость, связанная с вращением и колебанием молекул в газовой фазе, есть C_i' , то величины C_p^0 и $C'(T)$ можно заменить соответственно на $5/2R$ и $C_i'(T)$. Это справедливо для легких газов типа водорода и гелия.



Ф и г. 71.

5. На фиг. 71 представлена фазовая диаграмма системы Cu — Ag. Жидкой фазе соответствует область выше кривой AEB, справа от ACF находится область α -фазы твердого раствора, а слева от BDG — область β -фазы твердого раствора. Тройная точка E называется эвтектической.

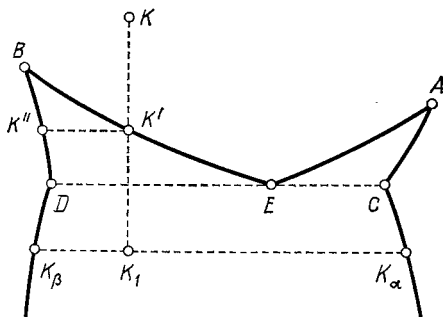
а) Как будет вести себя раствор при охлаждении, если первоначально он находился в жидком состоянии, соответствующем точке K на фиг. 71?

б) Что будет происходить при нагревании твердого раствора, если первоначально он находился в состоянии, отвечающем точке H (α -фаза)?

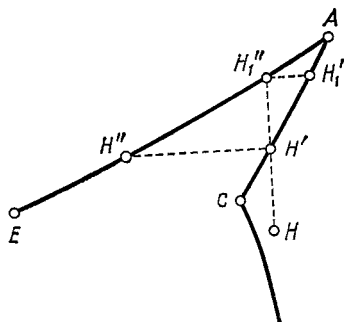
РЕШЕНИЕ

а) Изменение температуры жидкой фазы происходит практически по вертикали до тех пор, пока система не придет в состояние K' на кривой BE (фиг. 72). При температуре, соответствующей точке K' , начинает образовываться β -фаза твердого раствора, причем концентрация ее определяется точкой K'' . Так как концентрация серебра в образующемся твердом растворе меньше исходной, то в остающейся жидкости его концентрация возрастает. Таким образом, при дальнейшем понижении температуры происходит выпадение β -фазы твердого раствора с возрастающей концентрацией Ag. При этом изменение состояния жидкого раствора описывается кривой $K'E$, а β -фазы твердого раствора — кривой $K''D$. После того как жидкая фаза придет в состояние, которому соответствует точка E, начинается выпадение α -фазы

твердого раствора, причем концентрация в жидкой фазе остается постоянной; затвердевание α -фазы (C) и β -фазы (D) будет продолжаться до тех пор, пока весь раствор не затвердеет. [Если продолжать понижать температуру до значения, соответствующего, например, точке K_1 , то по истечении достаточно длительного времени твердые растворы, соответствующие точкам K_α и K_β , будут



Ф и г. 72.



Ф и г. 73.

существовать в виде устойчивых твердых состояний. При этом отношение числа атомов $N(K_\alpha)/N(K_\beta)$ равно $\overline{K_\beta K_1} : \overline{K_1 K_\alpha}$. Для установления равновесия требуется, однако, очень большой промежуток времени, так как речь идет о реакции между твердыми фазами.]

б) Аналогично при нагревании от точки H (фиг. 73) α -фаза остается неизменной до точки H' , когда начнет появляться жидкая фаза с концентрацией Ag , соответствующей точке H'' . Концентрация Ag будет меньше, чем в твердой фазе. По истечении достаточно большого периода времени концентрация Ag в α -фазе станет возрастать, а соответствующая точка на фиг. 73 перемещаться вправо. Соответственно концентрация Ag в жидкой фазе также будет увеличиваться, так что точки H' и H'' будут двигаться вправо. Наконец точка H' попадет в H'_1 , а H'' в H''_1 и все вещество перейдет в жидкое состояние. В точке H''_1 концентрация Ag должна быть той же, какой она была в точке H , ибо все вещество стало жидким. Это условие и определяет положение точки H'_1 . Дальнейшее нагревание будет только повышать температуру расплава. Если, однако, все время удалять расплавившуюся часть раствора, то твердая фаза будет существовать и за точкой H'_1 , причем в точке A в ней останется лишь одно твердое серебро, которое затем перейдет в жидкое состояние.

6. Показать, что для произвольного раствора справедливы следующие соотношения:

$$p_1 = p_1^0 a_1,$$

$$\pi \bar{V}_1^0 = \frac{\Delta T}{T^0} \bar{L}_1 = -RT_1^0 \ln a_1.$$

Здесь a_1 обозначает активность растворителя, p_1 — давление пара, π — осмотическое давление, ΔT — понижение точки плавления (или повышение точки кипения), а p_1^0 , $\bar{V}_1^0$, T_1^0 и $\bar{L}_1$ — соответственно давление насыщенных паров, молярный объем, точку плавления (или кипения) и молярную скрытую теплоту плавления (парообразования) для чистого растворителя. При рассмотрении повышения точки кипения или понижения точки плавления считать, что испаряющийся газ или выпадающая твердая фаза состоит из чистого растворителя.

РЕШЕНИЕ

а) В соответствии с (4.42) химический потенциал растворителя в растворе равен

$$\bar{G}_1 = \bar{G}_1^0(T, p) + RT \ln a_1. \quad (1)$$

Здесь $\bar{G}_1^0$ — химический потенциал чистого растворителя. Химический потенциал газовой фазы (в предположении, что она представляет идеальный газ) есть

$$\bar{G}_{1, \text{газ}} = \bar{G}_{1, \text{газ}}^0(T, p) = \bar{G}_{1, \text{газ}}^0 + RT \ln p_1,$$

где p_1 — давление пара растворителя. Условия равновесия $\bar{G}_1 = \bar{G}_{1, \text{газ}}$ перепишем в виде

$$\bar{G}_1^0(T, p) + RT \ln a_1 = \bar{G}_{1, \text{газ}}^0(T) + RT \ln p_1. \quad (2)$$

Далее, давление насыщенного пара p_1^0 чистого растворителя определяется из соотношения

$$\bar{G}_1^0(T, p_1^0) = \bar{G}_{1, \text{газ}}^0(T, p_1^0) = \bar{G}_{1, \text{газ}}^0 + RT \ln p_1^0. \quad (3)$$

Вычитая (3) из (2) и используя (4.14), получаем

$$p_1 = p_1^0 a_1 \exp \frac{\bar{G}_1^0(T, p) - \bar{G}_1^0(T, p_1^0)}{RT}.$$

Так как $\bar{G}_1^0(T, p) - \bar{G}_1^0(T, p_1^0) \approx (p - p_1^0) \bar{V}_{1, \text{жидк}}^0 \ll RT = p_1^0 \bar{V}_{1, \text{газ}}^0$, экспоненту в правой части равенства можно заменить единицей. Тогда имеем

$$p_1 = p_1^0 a_1. \quad (4)$$

б) Если чистый растворитель (давление p_0) и раствор (давление p) разделены полупроницаемой мембраной (фиг. 74), то условия равновесия при температуре T в соответствии с (1) можно записать в виде

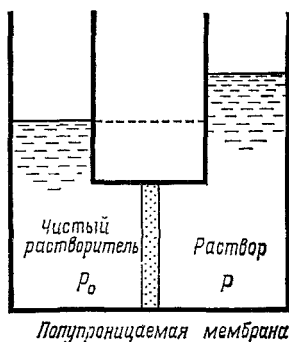
$$\bar{G}_1^0(T, p_0) = \bar{G}_1(T, p) + RT \ln a_1.$$

Так как изменение объема, вызванное осмотическим давлением, очень мало, можно использовать следующее приближение:

$$\bar{G}_1^0(T, p) - \bar{G}_1^0(T, p_0) = \bar{V}_1^0(p - p_0).$$

Учитывая определение осмотического давления $\pi \equiv p - p_0$, получаем

$$\pi \bar{V}_1^0 = -RT \ln a_1. \quad (5)$$



Ф и г. 74.

в) Так как мы рассматриваем испарившийся газ как чистый растворитель, температуру кипения следует считать равной той температуре, при которой давление пара чистого растворителя равно внутреннему давлению p_0 . Если точка кипения чистого растворителя есть T_1^0 , а точка кипения раствора T_1 , то уравнения (3) и (2) переписутся следующим образом:

$$\bar{G}_1^0(T_1^0, p_0) = \bar{G}_{1, \text{газ}}^0(T_1^0, p_0) \quad (\text{чистый растворитель}), \quad (6)$$

$$\bar{G}_1^0(T_1, p_0) + RT_1 \ln a_1 = \bar{G}_{1, \text{газ}}^0(T_1, p_0) \quad (\text{раствор}). \quad (7)$$

Вычитая (7) из (6) и учитывая, что $\partial G / \partial T = -S$, получаем разложение по $T_1 - T_1^0$ с точностью до членов первого порядка малости

$$\begin{aligned} -RT_1 \ln a_1 &= \bar{G}_1^0(T, p_0) - \bar{G}_1^0(T_1^0, p_0) - \\ &- [\bar{G}_{1, \text{газ}}^0(T_1, p_0) - \bar{G}_{1, \text{газ}}^0(T_1^0, p_0)] = \\ &= (T_1 - T_1^0) [-\bar{S}_1^0(T_1^0, p_0) + \bar{S}_{1, \text{газ}}^0(T_1^0, p_0)] = (T_1 - T_1^0) \frac{\bar{L}_1}{T_1^0} \end{aligned}$$

и, следовательно,

$$-\ln a_1 = \frac{\bar{L}_1}{R} \left(\frac{1}{T_1^0} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (8)$$

Если $T_1 - T_1^0 = \Delta T \ll T_1^0$, то

$$-\ln a_1 = \bar{L}_1 \frac{\Delta T}{R (T_1^0)^2}, \quad (9)$$

где

$$\bar{L}_1 = T_1^0 [\bar{S}_{1, \text{газ}}^0(T_1^0, p_0) - \bar{S}_1^0(T_1^0, p_0)]$$

— теплота парообразования растворителя при давлении p_0 и температуре T_1^0 .

Задача о понижении температуры плавления аналогична рассмотренной. Если мы обозначим через T_1^0 точку замерзания чистого растворителя при давлении p_0 , а через T_1 температуру, при которой чистое твердое растворенное вещество начинает выпадать из раствора, то для решения задачи нам достаточно лишь заметить правые части соотношений (6) и (7) на $\bar{G}_{1, \text{твер}}^0(T_1^0, p_0)$ и $\bar{G}_{1, \text{твер}}^0(T_1, p_0)$. Тогда из (8) или (9) получим

$$\bar{L}_1 = T_1^0 (\bar{S}_{1, \text{твер}}^0 - \bar{S}_1^0) = - \text{Теплота плавления} < 0. \quad (10)$$

Таким образом, точка плавления понижается в противоположность повышению точки кипения.

З а м е ч а н и е. Заметим, что знак изменения температуры кипения и точки плавления может измениться на обратный в случае, когда a_1 больше единицы.

7*. Рассмотрим регулярный двухкомпонентный раствор, для которого теплота смешения [см. (4.37)] $\Delta \bar{H} = A x_1 x_2$. Исследовать соотношение между давлением пара и составом. Рассмотреть, в частности, случай, когда обе фазы разделяются. Нарисовать фазовую диаграмму.

РЕШЕНИЕ

Обозначим числа молей компонентов через n_1 и n_2 . Энтальпия смешения ΔH запишется в виде

$$\Delta H = A \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}. \quad (1)$$

Так как раствор регулярный, термодинамический потенциал и энтропия смешения имеют вид

$$\begin{aligned} G(n_1, n_2) &= n_1 \bar{G}_1^0 + n_2 \bar{G}_2^0 + \Delta H - T \Delta S, \\ \Delta S &= -R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $x_1 = n_1/(n_1 + n_2)$, $x_2 = n_2/(n_1 + n_2)$. Получим парциальные термодинамические потенциалы компонентов с помощью соотношений $\bar{G}_1 = \partial G / \partial n_1$ и $\bar{G}_2 = \partial G / \partial n_2$:

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + A (1 - x_i)^2 + RT \ln x_i, \quad i = 1, 2 \quad (3)$$

[см. (4.38)]. Давление пара определим из условия $\bar{G}_i = \bar{G}_{i, \text{газ}}$. Считая пар идеальным газом и используя (4.16), находим

$$\bar{G}_i^0(T, p) + A (1 - x_i)^2 + RT \ln x_i = \bar{G}_{i, \text{газ}}(T) + RT \ln p_i. \quad (4)$$

Здесь p_1 и p_2 — соответственно парциальные давления компонентов 1 и 2, а $p = p_1 + p_2$ — полное давление. Что касается раствора, то он также находится под давлением p , а его термодинамический потенциал можно считать практически не зависящим от давления, так как рассматриваемые жидкости почти несжимаемы.

Поэтому, пренебрегая зависимостью

$\bar{G}_i^0(T, p)$ от p в (4), получаем

$$p_i = p_{i0} x_i e^{A(1-x_i)^2/RT}, \quad (5)$$

где $p_{i0}(T) = \exp \{ [\bar{G}_i^0(T) - \bar{G}_{i, \text{газ}}]/RT \}$ — давление насыщенных паров чистой i -ой жидкости при температуре T . При $A=0$ зависимость p_i от x_i линейна (закон Рауля), однако в общем случае, когда $A \neq 0$, она нелинейна.

а) $A < 0$. Энтальпия при смешении уменьшается. Компоненты смешиваются легко, так что давление p_i должно быть ниже значения, определяемого законом Рауля (фиг. 75).

б) $A > 0$. Энтальпия при смешении возрастает. Смешение происходит с трудом, так что давление p_i должно быть больше, чем следует из закона Рауля (растворенное вещество легко испаряется). Если отношение A/RT велико, то начальный наклон кривой $p_i(x_i)$ в точке $x_i = 0$ будет большим. С другой стороны, при $x_i \rightarrow 1$ значение p_i приближается к линии $p_i = p_{i0}x_i$ в соответствии с соотношением (5). Это значит, что давление p_i должно иметь максимум и минимум, как показано на фиг. 75.

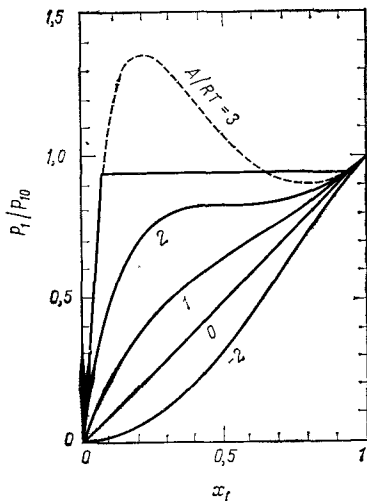
Из (4) имеем

$$RT \frac{\partial \ln p_i}{\partial x_i} = \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial x_i};$$

тогда из условия $\partial p_i / \partial x_i < 0$ вытекает, что $\partial \bar{G}_i / \partial x_i < 0$; это неравенство соответствует термодинамически неустойчивым состояниям. (Такая ситуация напоминает неустойчивые состояния газа ван дер Ваальса.) Эти неустойчивые состояния могут появляться, если кривая $p_i(x_i)$ имеет максимумы и минимумы. Из соотношения (5) имеем

$$\frac{\partial \ln p_i}{\partial x_i} = \frac{1}{x_i} - \frac{2A}{RT} (1-x_i) = \frac{2A}{RTx_i} \left[\left(x_i - \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} \left(1 - \frac{2RT}{A} \right) \right], \quad (6)$$

так что при $A/RT > 2$ ($0 < 2RT/A < 1$) экстремумы p_i лежат в области $0 \leq x_i \leq 1$. С другой стороны, при $A < 0$ или $0 < A/RT < 2$



Ф и г. 75.

мы всегда имеем $\partial p_i / \partial x_i > 0$. Следовательно, условие разделения фаз записывается в виде

$$\frac{A}{2RT} > 1. \quad (7)$$

Этот же результат можно получить, исследуя выражение

$$\bar{G}(x_1, x_2) = x_1 \bar{G}_1^0 + x_2 \bar{G}_2^0 + A x_1 x_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (8)$$

подобно тому как это было сделано в примере 2. Используя уравнение (2) в решении примера 1 и соотношение (4) настоящего примера, находим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{G}}{\partial x_1} = \bar{G}_1 - \bar{G}_2 = (\bar{G}_1^0 - \bar{G}_2^0) + \\ + A[(1-x_1)^2 - x_1^2] + RT \ln \frac{x_1}{1-x_1}. \end{aligned} \quad (9)$$

Отсюда следует

$$\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_1^2} = -2A + \frac{RT}{x_1(1-x_1)} \geq 4RT - 2A, \quad (10)$$

так как $[x_1(1-x_1)]^{-1} \geq 4$; равенство имеет место при $x_1 = 1/2$. Таким образом, если неравенство (7) выполняется, то при $x_1 = 1/2$ имеем $\partial^2 \bar{G} / \partial x_1^2 < 0$. Это значит, что у кри-

вой зависимости $\bar{G}$ от x_1 имеется общая касательная в двух точках, соответствующих двум значениям переменной x , и, следовательно, система разделяется на две фазы. Чтобы найти молярную долю двух фаз x'_1 и x''_1 в зависимости от температуры, надо лишь найти точки касания с помощью уравнения (9). Так как последнее симметрично по отношению к точке $x_1 = 1/2$ (фиг. 76), то точки касания x'_1 и x''_1 определяются уравнением

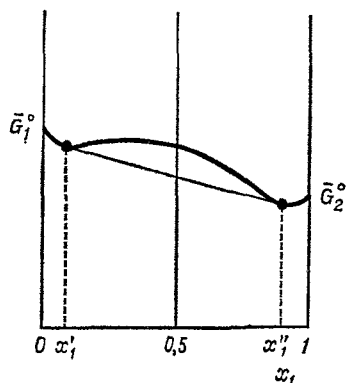
$$A(1-2x_1) + RT \ln \frac{x_1}{1-x_1} = 0,$$

которое можно записать в виде

$$\frac{1}{2} \ln \frac{1+y}{1-y} = \frac{Ay}{2RT} \quad (0 \leq y \leq 1), \quad (11)$$

или

$$y = \text{th} \frac{Ay}{2RT}. \quad (12)$$

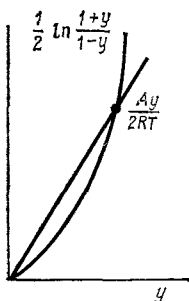


Ф и г. 76.

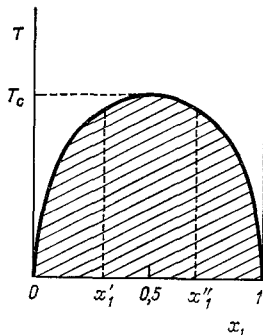
Здесь мы положили

$$x'_1 = \frac{1}{2}(1-y), \quad x''_1 = \frac{1}{2}(1+y). \quad (13)$$

На фиг. 77 показано графическое решение уравнения (12). Неравенство (7) представляет собой условие того, что уравнение имеет нетривиальные решения. [Наклон кривой, задаваемой левой частью уравнения (11), при $y = 0$ составляет 45° . Поэтому при $A/2RT > 1$ кривые пересекаются еще в одной точке, кроме точки $y = 0$, тогда как при $A/2RT < 1$ они пересекаются только в точке



Ф и г. 77.



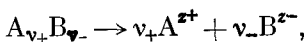
Ф и г. 78.

$y = 0$.] Зависимость x'_1 и x''_1 от T , представленную на фиг. 78, можно получить, подставив решение $y(T)$ уравнения (12) в (13). Это и есть фазовая диаграмма раствора. Заштрихованная часть соответствует двухфазной области, где система не может представлять собой одну фазу. При более высоких температурах

$$T > T_c = \frac{A}{2R}, \quad (14)$$

когда условие (7) уже не выполняется, однофазное решение имеет место для всех концентраций. Температура T_c , определяемая соотношением (14), называется *критической температурой* раствора.

8*. В случае разбавленного раствора сильного электролита, диссоциирующего по уравнению



осмотическое давление выражается формулой

$$\pi = \frac{vC_2RT}{1000} g.$$

Показать, что осмотический коэффициент g ¹⁾ определяется формулой

$$g = 1 + \frac{1}{m_2} \int_0^{m_2} m_2 \left(\frac{\partial \ln \bar{\gamma}}{\partial m_2} \right)_{T, p} dm_2, \quad (1)$$

где обозначения ясны из (4.40) и (4.51). [Указание. Учесть соотношение (4.52).]

РЕШЕНИЕ

Будем следовать решению примера 6, а затем вычислим активность растворителя a_1 . Подставляя химический потенциал растворенного вещества $\bar{G}$ [см. (4.52)] в уравнение Гиббса — Дюгема (3.12)

$$n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 = 0 \quad (T, p \text{ постоянны}),$$

получаем уравнение для определения a_1 :

$$d \ln a_1 + v \frac{x_2}{1-x_2} (d \ln x_2 + d \ln \bar{\gamma}) = 0. \quad (2)$$

Так как $a_1 = 1$ при $x_2 = 0$, то уравнение можно проинтегрировать; при этом получаем

$$\begin{aligned} \ln a_1 &= -v \int_0^{x_2} \left(\frac{1}{1-x_2} + \frac{x_2}{1-x_2} \frac{\partial \ln \bar{\gamma}}{\partial x_2} \right) dx_2 = \\ &= -v \left[-\ln(1-x_2) + \int_0^{x_2} \frac{x_2}{1-x_2} \frac{\partial \ln \bar{\gamma}}{\partial x_2} dx_2 \right]. \end{aligned} \quad (2')$$

Подставив этот результат в выражение $\pi \bar{V} = -RT \ln a_1$, получим (для $x_2 \ll 1$)

$$\begin{aligned} \pi &= \frac{vRT}{\bar{V}_1^0} \left[-\ln(1-x_2) + \int_0^{x_2} \frac{x_2}{1-x_2} \frac{\partial \ln \bar{\gamma}}{\partial x_2} dx_2 \right] \approx \\ &\approx \frac{vx_2 RT}{\bar{V}_1^0} \left(1 + \frac{1}{x_2} \int_0^{x_2} x_2 \frac{\partial \ln \bar{\gamma}}{\partial x_2} dx_2 \right). \end{aligned} \quad (3)$$

¹⁾ Осмотический коэффициент g определяется обычно следующим образом. Пусть x_1 есть молярная доля растворенного вещества в растворе, а химический потенциал его имеет вид

$$\bar{G}_1 = \bar{G}_1^0 + gRT \ln x_1.$$

Тогда осмотический коэффициент g связан с активностью γ_1 [см. (4.43)] соотношением

$$\ln \gamma_1 = (g-1) \ln x_1.$$

Используя (4.40) и (4.41), находим

$$\frac{x_2}{\bar{V}_1^0} = \frac{m_2 \bar{M}_1}{1000 \bar{V}_1^0} = \frac{m_2 \rho}{1000} = \frac{C_2}{1000},$$

так что (3) можно переписать в виде

$$\pi \approx \frac{\nu C_2 RT}{1000} \left(1 + \frac{1}{m_2} \int_0^{m_2} m_2 \frac{\partial \ln \bar{\gamma}}{\partial m_2} dm_2 \right).$$

Замечание. Осмотический коэффициент g характеризует отклонение осмотического давления от значения, определяемого формулой Вант Гоффа

$$\pi = \frac{\nu C_2 RT}{1000}.$$

Решая уравнение (1) относительно $\bar{\gamma}$ при условии, что $\bar{\gamma} \rightarrow 1$ при $m_2 \rightarrow 0$, получаем

$$-\ln \bar{\gamma} = \int_0^{m_2} \frac{d[(1-g)m_2]}{m_2}.$$

Это выражение может быть использовано для нахождения коэффициента активности, когда осмотический коэффициент $g(m_2)$ известен.

9. В атмосфере некоторых звезд интенсивно протекает процесс тепловой диссоциации металлических паров:



С помощью закона действующих масс найти зависимость степени диссоциации α от температуры и давления. Энергия диссоциации на 1 моль газа равна W .

РЕШЕНИЕ

Если степень диссоциации равна α , то молярное отношение A , A^+ и e есть $(1-\alpha) : \alpha : \alpha$, так что парциальные давления компонентов определяются следующим образом:

$$P_A = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P, \quad P_{A^+} = \frac{\alpha}{1+\alpha} P, \quad P_e = \frac{\alpha}{1+\alpha} P.$$

Тогда закон действующих масс (4.65) дает

$$\frac{P_{A^+} P_e}{P_A} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P = e^{-\Delta \bar{G}^0 / RT}. \quad (1)$$

Если пренебречь внутренними степенями свободы компонентов, то стандартный термодинамический потенциал реакции определяет-

ся с помощью (4.15):

$$\Delta \bar{G}^0 = \bar{G}_{A^+}^0 + \bar{G}_e^0 - \bar{G}_A^0 = \\ - U_{0A^+} + U_{0e} - U_{0A} - \frac{5}{2} RT \ln T - RT (i_{A^+} + i_e - i_A).$$

Подставляя это в выражение (1), находим

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} p \sim T^{5/2} e^{-W/RT},$$

где

$$W = U_{0A^+} + U_{0e} - U_{0A}$$

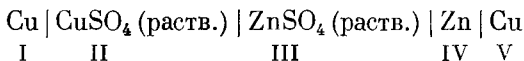
— энергия диссоциации.

З а м е ч а н и е. Энергия ионизации в результате процесса $A \rightarrow A^+ + e$ обычно значительно меньше, чем для процесса $A^+ \rightarrow A^{++} + e$. Поэтому часто можно пренебречь процессами ионизации более высокого порядка.

10. С помощью условия равновесия (4.73) для фаз в элементе Даниэля получить формулу (4.71) для э. д. с. (разности потенциалов) между двумя выводными контактами ¹⁾ (сделанными из меди). Считать, что на границе растворов CuSO_4 и ZnSO_4 разность потенциалов не возникает.

РЕШЕНИЕ

Пронумеруем различные фазы и выводные контакты элемента:



и обозначим соответственно потенциалы фаз через Φ_I , Φ_{II} и т. д. Условия равновесия двух соседних фаз запишутся в виде I — II (по отношению к Cu^{++}):

$$\overset{\text{I}}{\mu_{\text{Cu}^{++}}} + 2e\Phi_I = \overset{\text{II}}{\mu_{\text{Cu}^{++}}} + 2e\Phi_{II}; \quad (1)$$

II — III (по отношению к SO_4^{--}):

$$\overset{\text{II}}{\mu_{\text{SO}_4^{--}}} - 2e\Phi_{II} = \overset{\text{III}}{\mu_{\text{SO}_4^{--}}} - 2e\Phi_{III}; \quad (2)$$

III — IV (по отношению к Zn^{++}):

$$\overset{\text{III}}{\mu_{\text{Zn}^{++}}} + 2e\Phi_{III} = \overset{\text{IV}}{\mu_{\text{Zn}^{++}}} + 2e\Phi_{IV}; \quad (3)$$

¹⁾ Если выводные контакты сделаны из разных металлов, то между ними существует контактная разность потенциалов. Э. д. с. элемента определяется как разность потенциалов между двумя разомкнутыми выводными контактами, сделанными из одинакового материала, чтобы избежать влияния контактной разности потенциалов.

IV — V (по отношению к электронам):

$$\overset{\text{IV}}{\mu_e} - e\Phi_{\text{IV}} = \overset{\text{V}}{\mu_e} - e\Phi_{\text{V}}. \quad (4)$$

Далее, так как $\text{Cu} = \text{Cu}^{++} + 2e$ на медном и $\text{Zn} = \text{Zn}^{++} + 2e$ на цинковом электродах, можно положить

$$\overset{\text{I}}{\mu_{\text{Cu}}} = \overset{\text{I}}{\mu_{\text{Cu}^{++}}} + 2\overset{\text{I}}{\mu_e}, \quad \overset{\text{IV}}{\mu_{\text{Zn}}} = \overset{\text{IV}}{\mu_{\text{Zn}^{++}}} + 2\overset{\text{IV}}{\mu_e}. \quad (5)$$

По предположению $\Phi_{\text{II}} = \Phi_{\text{III}}$, так что уравнение (2) переходит в $\overset{\text{II}}{\mu_{\text{SO}_4^{--}}} = \overset{\text{III}}{\mu_{\text{SO}_4^{--}}}$ и им можно пренебречь. Сложив соотношения (1) и (3) и вычтя из полученной суммы удвоенное соотношение (4), найдем

$$\overset{\text{I}}{\mu_{\text{Cu}^{++}}} + \overset{\text{III}}{\mu_{\text{Zn}^{++}}} - 2\overset{\text{IV}}{\mu_e} + 2e\Phi_{\text{I}} = \overset{\text{II}}{\mu_{\text{Cu}^{++}}} + \overset{\text{IV}}{\mu_{\text{Zn}^{++}}} - 2\overset{\text{V}}{\mu_e} - 2e\Phi_{\text{V}}.$$

С помощью (5) последнее соотношение перепишем в виде

$$2e(\Phi_{\text{I}} - \Phi_{\text{V}}) = \overset{\text{II}}{\mu_{\text{Cu}^{++}}} - \overset{\text{I}}{\mu_{\text{Cu}}} + \overset{\text{IV}}{\mu_{\text{Zn}}} - \overset{\text{III}}{\mu_{\text{Zn}^{++}}},$$

что эквивалентно соотношению

$$2\mathfrak{F}E = -\Delta\bar{G}(\text{Cu}^{++} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{++}).$$

ЗАДАЧИ

[A]

1. а) Пусть для a - и b -фаз однородного вещества известны свободные энергии F_a и F_b как функции T и V . Показать, что точку перехода между этими фазами можно определить, проведя общую касательную к кривым $F_a(V)$ и $F_b(V)$ при заданной температуре T (фиг. 79).

б) Основываясь на решении п. «а», получить правило Максвелла (см. замечание к примеру 1).

2. Теплота плавления льда при 0°C и давлении 1 атм составляет 80 кал/г. Отношение удельных объемов льда и воды равно 1,091 : 1,000. Оценить изменение точки плавления при изменении давления.

3. Известен коэффициент изменения температуры кипения воды с давлением (при 100°C и давлении 1 атм):

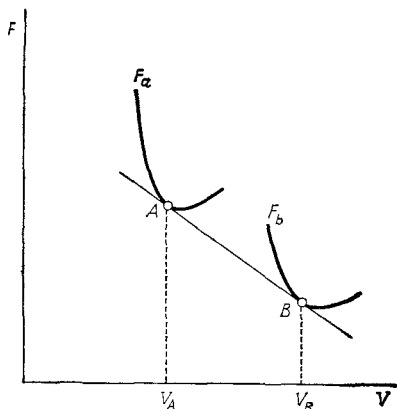
$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{27,12} \text{ град/мм рт. ст.}$$

Оценить теплоту парообразования воды при 100°C .

4. Вблизи тройной точки кривая равновесия (кривая $p - T$) между твердой и газообразной фазами имеет обычно больший

наклон к температурной оси, чем кривая равновесия между жидкой и газообразной фазами. Дать термодинамическое объяснение этого явления.

5. Теплота плавления льда при 0°C и давлении 1 атм равна 80 кал/г, а отношение удельного объема воды к удельному объему льда равно 1,000 : 1,091. Давление насыщенного пара и теплота парообразования для воды при 0°C составляют соответственно 4,58 мм рт. ст. и 600 кал/г. По приведенным данным приблизительно оценить температуру тройной точки. (Указание. Тройная точка должна быть очень близка к 0°C , так как температура равновесия между водой и льдом очень мало изменяется с давлением.)



Ф и г. 79.

6. Предположим, что в системе выполняются следующие условия:

- а) температура не очень близка к критической, так что давление p_s достаточно мало; б) скрытую теплоту парообразования L можно

считать постоянной во всей рассматриваемой области. Показать, что в этом случае справедлива следующая формула для давления насыщенных паров жидкости:

$$p_s \sim e^{-L/RT}.$$

7. Пусть γ — поверхностное натяжение кривой поверхности с главными радиусами кривизны ρ_1 и ρ_2 . Показать, что разность давлений по обе стороны поверхности описывается формулой

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (\text{формула Лапласа}).$$

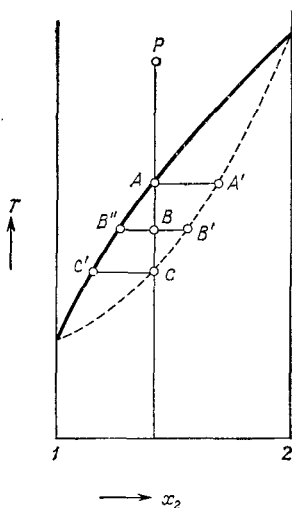
8. Поверхностное натяжение $\gamma(T)$ задано как функция температуры. Найти количество тепла, поглощаемого при изотермическом расширении такой поверхностной пленки (см. пример 3). Показать далее, что изменение температуры при адиабатическом расширении определяется условием

$$\sigma \frac{d\gamma}{dT} = \text{const.}$$

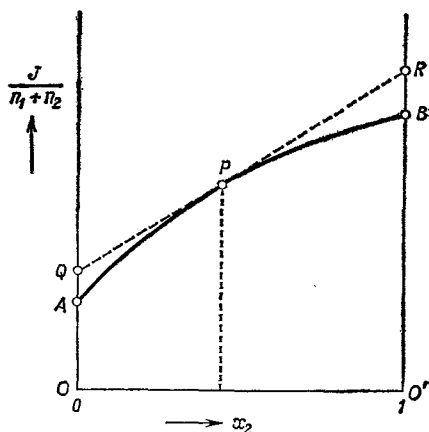
9. Бинарный раствор находится в равновесии со своим паром. На фиг. 80 показана температурная зависимость (при постоянном давлении) молярных долей жидкой и газовой фаз. Газообразной

фазе соответствует область выше сплошной кривой, а жидкой — область ниже пунктирной. Смесь газов постепенно охлаждается от точки P . При этом в точке A начинает появляться жидкая фаза, а в точке C газообразная фаза исчезает полностью.

- Найти молярные доли растворенных веществ в точке A .
- Найти молярные доли в газовой фазе в точке C .
- Найти молярные доли жидкости и газа в промежуточном состоянии, представленном на фиг. 80 точкой B . Показать, что в этой точке отношение масс газа и жидкости определяется величиной $\overline{BB'} : \overline{BB''}$.



Ф и г. 80.



Ф и г. 81.

10. Бинарный раствор содержит n_1 молей одного и n_2 молей другого вещества. Пусть J есть некоторая экстенсивная величина, характеризующая раствор. Зависимость величины $J/(n_1 + n_2)$ от молярной доли x_2 изображается сплошной кривой на фиг. 81. Пунктирная линия QPR касается этой кривой в точке P . Доказать справедливость следующих соотношений:

$$QO = \left(\frac{\partial J}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} \equiv J_1,$$

$$RO' = \left(\frac{\partial J}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} \equiv J_2.$$

11. Обозначим фугативности [см. (4.22)] компонентов газовой смеси через v_i ($i = 1, \dots, c$). Показать, что при постоянных

давлении и температуре выполняется следующее соотношение:

$$\sum_{i=1}^c n_i d \ln v_i = 0.$$

Здесь n_i ($i = 1, \dots, c$) — молярная доля i -го компонента.

12. Пусть молярные доли двух компонентов в бинарном растворе равны x_1 и x_2 . Химический потенциал одного компонента определяется соотношением

$$\bar{G}_1 = \bar{G}_1^*(T, p) + RT \ln x_1.$$

Показать, что при этом химический потенциал второго компонента имеет вид

$$\bar{G}_2 = \bar{G}_2^*(T, p) + RT \ln x_2.$$

13. В разбавленном идеальном двухкомпонентном растворе (при постоянной температуре) давление пара растворителя p_1 подчиняется закону Рауля

$$p_1 = x_1 p_1^0$$

(здесь p_1^0 — давление пара для чистого растворителя). Это соотношение справедливо при $x_1 \rightarrow 1$. Используя этот закон и уравнение Гиббса —

Дюгема, получить закон Генри (4.29) для давления пара растворенного вещества p_2 и формулу (4.306) для химического потенциала растворенного вещества.

14. Доказать справедливость следующих утверждений относительно кривых зависимости давления пара p_1 или p_2 от молярной доли x_1 (или x_2) в случае бинарного раствора (фиг. 82).

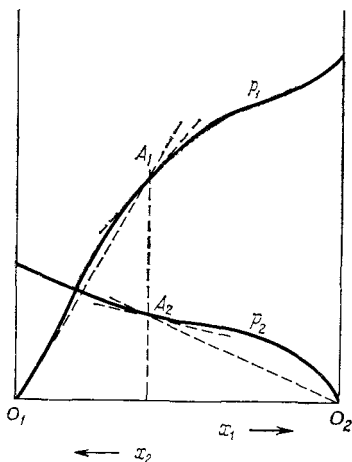
а) Пусть α_1 и α_2 — наклоны касательных к этим кривым в точках A_1 и A_2 соответственно, а β_1 и β_2 — наклоны линий, связывающих точки A_1 и A_2 с началами координат O_1 и O_2 . Тогда

$$\frac{\alpha_1}{\beta_1} = \frac{\alpha_2}{\beta_2}.$$

б) Если касательная в точке A_1 проходит через начало координат O_1 , то касательная в точке A_2 проходит через O_2 .

15. В случае идеального бинарного раствора химический потенциал i -го компонента выражается формулой (4.34)

$$\bar{G}_i = G_i^0(T, p) + RT \ln x_i.$$



Ф и г. 82.

Здесь x_i — молярная доля i -го компонента, а $\bar{G}_i^0$ — его химический потенциал в чистом состоянии.

Пусть такой идеальный раствор получают путем смешения чистых жидких компонентов. Доказать, что в этом случае справедливы следующие положения:

- а) Не происходит изменения объема.
- б) Не происходит поглощения и выделения тепла.
- в) Изменение энтропии равно энтропии смешения (4.19).

Найти также изменение внутренней энергии.

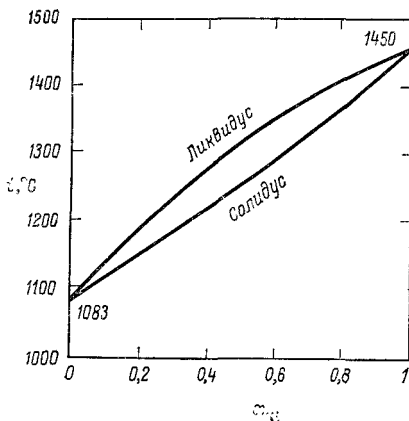
16. Имеется идеальный раствор, пары которого можно рассматривать как идеальный газ. Показать, что давление пара приблизительно пропорционально молярной доле [см. (4.36)]. Показать далее, что это приближение справедливо в большинстве случаев.

17. Вывести формулу для осмотического давления в случае идеального бинарного раствора.

18. В случае идеального разбавленного раствора давление p_1 насыщенных паров растворителя примерно пропорционально его молярной доле x_1 (≈ 1). Исходя из этого, показать, что изменение точки кипения такого раствора пропорционально молярной доле x_2 ($\ll 1$) растворенного вещества. (Следует иметь в виду, что растворенное вещество тоже может испаряться.)

19. Концентрация растворенного вещества x_2 в твердой фазе, выпадающей в осадок из разбавленного раствора, пропорциональна концентрации (молярной доле x_2) растворенного вещества в растворе (в жидкой фазе): $x_2' = kx_2$. Здесь k есть некоторая функция температуры. В предположении, что жидкая фаза представляет собой идеальный разбавленный раствор, а твердая — идеальный разбавленный твердый раствор, получить формулу, связывающую изменение точки замерзания с молярной долей x_2 .

20. Два металла 1 и 2 (с точками плавления T_1 и T_2 и теплотами плавления L_1 и L_2) хорошо смешиваются в жидкой фазе и совсем не смешиваются в твердой. Получить фазовую диаграмму и уравнение для определения эвтектической точки, предполагая для простоты, что теплота плавления не зависит существенно от температуры.



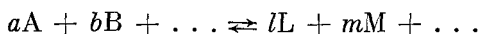
Ф и г. 83. Фазовая диаграмма сплава Cu — Ni.

21. Два металла А и В хорошо смешиваются как в жидкой, так и в твердой фазах. Пусть смеси ведут себя как идеальные растворы, а температуры плавления и теплоты плавления (на 1 моль) для металлов А и В равны соответственно T_1, T_2 и L_1, L_2 .

а) Получить уравнения для кривых солидуса (твердой фазы) и ликвидуса (жидкой фазы) на фазовой диаграмме в общем случае.

б) Упростить полученные уравнения и показать, что фазовая диаграмма имеет сигарообразную форму (фиг. 83), если справедливы следующие предположения: 1) энтропии плавления для металлов А и В (на 1 моль) равны и имеют порядок величины газовой постоянной R ; 2) температурной зависимостью величин L_1 и L_2 можно пренебречь; 3) $|T_1 - T_2| \ll T_1, T_2$.

22. Газовая реакция



происходит при постоянной температуре и постоянном объеме. Показать, что величина

$$\frac{[L]^l [M]^m \dots}{[A]^a [B]^b \dots} = K_c(T)$$

зависит только от температуры (Гулдберг и Вааге, 1867). Квадратные скобки обозначают число молекул в единице объема. Считать, что каждый компонент подчиняется формулам для идеального газа.

23. В случае химической реакции в смеси идеальных газов получить уравнения

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta \bar{U}}{RT^2} \quad (\text{изохора реакции})$$

и

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{RT^2} \quad (\text{Вант Гоффа, 1885}).$$

Здесь $\Delta \bar{U}$ и $\Delta \bar{H}$ обозначают стандартную внутреннюю энергию и стандартную энтальпию реакции (на 1 моль).

24. Константа равновесия реакции $A_2 \rightleftharpoons 2A$, протекающей в идеальном газе при 18°C , определяется соотношением

$$K_c(18^\circ \text{C}) = \frac{[A]^2}{[A_2]} = 1,70 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3,$$

где квадратные скобки обозначают число молей в единице объема. Определить степень диссоциации при давлении газовой смеси, равном 1 атм. Какую величину должна иметь степень диссоциации при 19°C и 1 атм, если теплота реакции равна $5,0 \cdot 10^4 \text{ кал/моль}$?

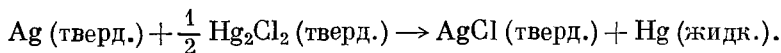
25. Рассмотреть поглощение газа A_2 твердым телом Т. Предполагая, что в Т молекулы A_2 диссоциируют на атомы А, найти соотношение между давлением газа p_{A_2} и концентрацией А в Т.

26. При нагревании твердый карбонат кальция (CaCO_3) диссоциирует на твердую окись кальция (CaO) и углекислый газ. Наблюдаемое значение (в атмосферах) давления диссоциации (т. е. давление p_{CO_2} газообразного CO_2) между 1100 и 1500° К может быть выражено следующей формулой:

$$\lg p_{\text{CO}_2} = -\frac{11\,355}{T} - 5,388 \lg T + 26,238.$$

Найти изменение ΔH_T° стандартной энтальпии этой реакции диссоциации.

27. Внутри электрохимического элемента протекает реакция (4.676)



При 25° С и давлении 1 атм получены следующие экспериментальные значения для э. д. с. и ее температурной зависимости: $E = 0,0455$ в и $(\partial E / \partial T)_p = 0,000338$ в/град. Определить термодинамический потенциал, энтальпию и энтропию этой реакции.

28. Для ртути имеются следующие экспериментальные данные: точка плавления $T_m = 234,2^\circ \text{ К}$; значение энтропии твердой ртути при температуре T_m , полученное численным интегрированием теплоемкости при нормальном давлении

$$S_s(234,2^\circ) = \int_0^{234,2} C_p \frac{dT}{T} = 59,9 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль} \cdot \text{град};$$

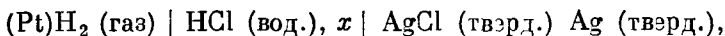
теплота плавления $2330 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль}$; точка кипения $T_b = 630^\circ \text{ К}$; возрастание энтропии жидкой ртути, определяемое по экспериментальным значениям теплоемкости при постоянном нормальном давлении

$$S_l(630^\circ) - S_l(234,2^\circ) = \int_{234,2}^{630} C_p \frac{dT}{T} = 26,2 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль} \cdot \text{град};$$

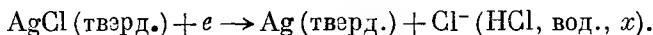
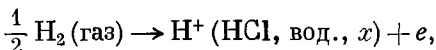
теплота парообразования $59\,300 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль}$. Исходя из этих данных и предполагая, что пары ртути можно рассматривать как одноатомный идеальный газ, получить значение для ее химической постоянной i .

29. Металл, нагретый до достаточно высокой температуры, начинает испускать электроны. Показать, что химическую постоянную тепловых электронов можно определить по температурной зависимости давления электронного газа, находящегося в равновесии с металлом, если предположить, что химический потенциал электронов в металле постоянен.

30. Имеется электрохимический элемент с водородным электродом



на электродах которого происходят следующие реакции:



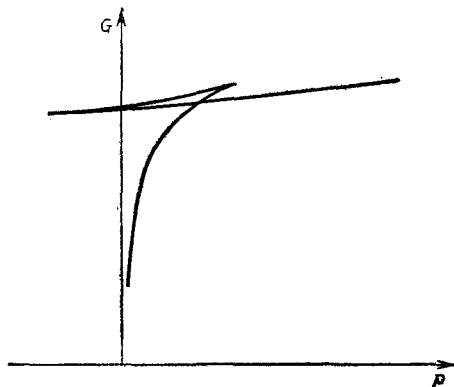
Какова результирующая реакция? Показать, что э. д. с. E этого элемента можно представить в виде

$$E = E^0 - \left(\frac{2RT}{\mathfrak{F}} \right) \ln (x\bar{\gamma}) + \left(\frac{RT}{\mathfrak{F}} \right) \ln p_{\text{H}_2}^{1/2}.$$

Здесь x — концентрация HCl , $\bar{\gamma}$ — средняя активность ионов, а p_{H_2} — давление газообразного водорода.

[Б]

31. Ниже критической точки рассматриваемая система подчиняется уравнению ван дер Ваальса. Показать, что при увеличении давления при постоянной температуре изменение термодинамического потенциала происходит в соответствии с фиг. 84.



Ф и г. 84.

Объяснить, какие изменения происходят с такой системой при этом процессе, если температура меньше критической.

32. Две фазы 1 и 2 находятся в равновесии друг с другом. Показать, что температурная зависимость теплоты перехода из фазы 1 в 2 определяется уравнением

$$\frac{dL}{dT} = C_{p_2} - C_{p_1} + \frac{L}{T} - L \frac{\bar{V}_2 \beta_2 - \bar{V}_1 \beta_1}{\bar{V}_2 - \bar{V}_1}.$$

Здесь C_{p_1} и C_{p_2} — удельные молярные теплоемкости при постоянном давлении, а β_1 и β_2 — коэффициенты теплового расширения фаз 1 и 2. Показать, в частности, что в случае, когда первая фаза является жидкой или твердой, а вторая представляет идеальный

газ, приведенное выше уравнение можно заменить приближенным:

$$\frac{dL}{dT} \approx C_{p_2} - C_{p_1}.$$

33. Показать, что удельная теплоемкость насыщенного пара при температуре T , т. е. удельная теплоемкость, соответствующая процессу нагревания, при котором пар все время остается насыщенным, дается выражением

$$c = c_p^g - \frac{r}{T} = c_p^l + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} = c_p^l + T \frac{d}{dT} \left(\frac{r}{T} \right).$$

Здесь r обозначает теплоту парообразования на единицу массы, а c_p^l — удельную теплоемкость жидкости при постоянном давлении.

Вычислить c для воды при 100°C , если для нее

$$c_p^l = 1,01 \text{ кал/г} \cdot \text{град}, \quad \frac{dr}{dT} = -0,64 \text{ кал/г} \cdot \text{град}, \quad r = 539 \text{ кал/г}.$$

Каков физический смысл отрицательных значений c ?

34. Из-за поверхностного натяжения давление насыщенного пара p_r над жидкой каплей радиусом r (фиг. 85) больше, чем давление p_∞ (обычное значение давления насыщенного пара) над плоской границей жидкой фазы.

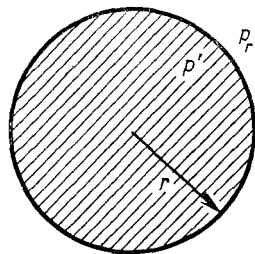
а) Вывести соотношение между p_r и r .

б) При каком критическом значении радиуса r_c такой капли она может расти в перенасыщенном паре, для которого $p > p_\infty$?

35. Исходя из того, что теплоемкость c насыщенного пара отрицательна (см. задачу 33), объяснить, почему при внезапном расширении в камере Вильсона возникает пересыщенный пар.

(Указание. Рассмотреть адиабаты и кривую давления насыщенного пара в плоскости $p - T$.)

36. При низких температурах некоторые металлы становятся сверхпроводящими. В этом состоянии они обладают замечательным свойством (эффект Мейсснера), заключающимся в том, что внешнее магнитное поле не проникает внутрь металла ($B = 0$ даже при $H \neq 0$). Однако, когда внешнее магнитное поле становится больше определенного критического значения $H_c(T)$, сверхпроводящее состояние разрушается и переходит в нормальное, так что B становится равным H (при $|H| > H_c$ имеем $B = H$). На фиг. 86 приведена кривая зависимости критического магнитного поля $H_c(T)$ от T . Она делит плоскость $H - T$ на две части, соответ-



Фиг. 85.

ствующие сверхпроводящему состоянию s и нормальному состоянию n .

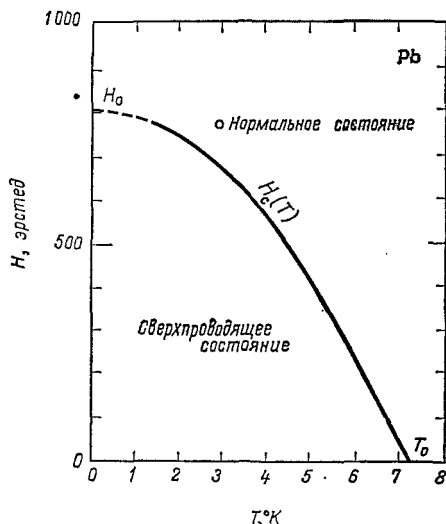
а) Определить скрытую теплоту $s \rightarrow n$ -перехода при $H \neq 0$ и $T < T_0$.

б) Вывести формулу Рутгерса

$$\left(\frac{dH_c}{dT}\right)_{T=T_0}^2 = \frac{4\pi}{\bar{V}} \left(\frac{C_s - C_n}{T}\right)_{T=T_0}.$$

Здесь C_s и C_n — удельные молярные теплоемкости соответственно сверхпроводящего и нормального состояний, а $\bar{V}$ — удельный молярный объем.

в) Найти соотношение между C_s и C_n при произвольной температуре, считая, что $H_c = H_0 [1 - (T/T_0)^2]$.



Ф и г. 86.

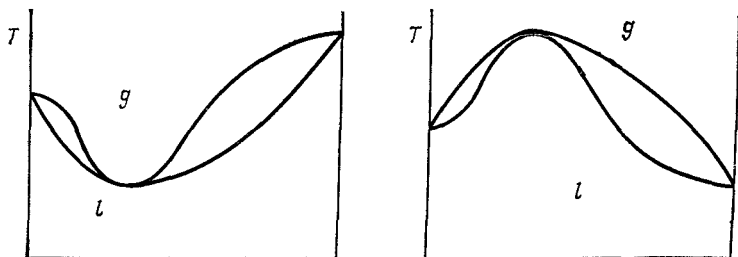
37. При возгонке смеси двух разных сортов жидкостей может возникнуть такая ситуация, что для некоторой температуры и концентрации состав раствора будет совпадать с составом пара. Это явление называется *азеотропией*. Показать, что указанная температура соответствует максимуму или минимуму на кривых газообразной и жидкой фаз на фазовых диаграммах типа изображенных на фиг. 87.

38. Рассмотрим вещество А, содержащее примесь В.

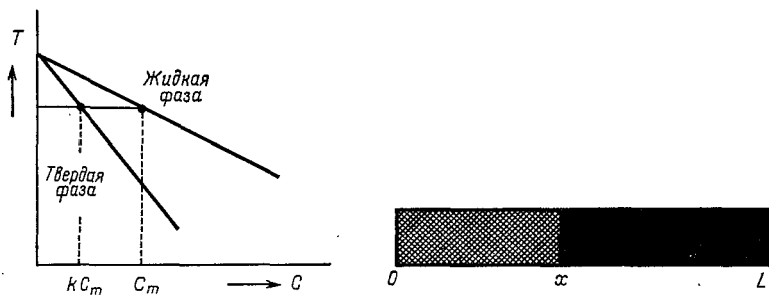
В области фазовой диаграммы, соответствующей малым концентрациям В, кривые жидкой и твердой фаз можно приближенно считать прямыми. Обозначим через C концентрацию примеси В в твердой фазе, выпадающей в осадок из жидкой фазы, где концентрация примеси равна C_m . Отношение $C/C_m = k$ называется *константой сегрегации*. Изображенный на фиг. 88 расплавленный стержень длиной L , концентрация вещества В в котором равна C_m^0 , охлаждается с левого конца и затвердевает. Показать, что концентрация примеси В на расстоянии x от левого конца описывается формулой

$$C(x) = kC_m^0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k-1}.$$

Предполагается, что в твердой фазе диффузии атомов не происходит, а в жидкой фазе диффузия происходит так быстро, что концентрация все время остается однородной (принцип метода зонной плавки).



Ф и г. 87.



Ф и г. 88.

39. Для некоторых типов высокополимерных растворов химические потенциалы растворителя и растворенного вещества приближенно выражаются следующим образом:

$$\bar{G}_1 = \bar{G}_1^0(T, p) + RT \left[\ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{1}{r} \right) (1 - \varphi_1) \right] + w (1 - \varphi_1)^2,$$

$$\bar{G}_2 = \bar{G}_2^0(T, p) + RT [\ln \varphi_2 - (r - 1) (1 - \varphi_2)] + rw (1 - \varphi_2)^2.$$

Здесь r обозначает степень полимеризации, а φ_i — объемные доли:

$$\varphi_1 = \frac{N_1}{N_1 + rN_2}, \quad \varphi_2 = \frac{rN_2}{N_1 + rN_2},$$

где N_1 и N_2 — соответственно число молекул растворителя и высокополимерных молекул растворенного вещества. Предполагается, что каждая молекула полимера состоит из r мономеров, а объем, занимаемый мономером, примерно равен объему молекулы растворителя. В этом случае:

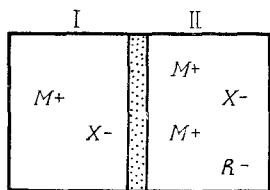
а) показать, что приведенные выше химические потенциалы удовлетворяют уравнению Гиббса — Дюгема;

б) сравнить энтропию смешения данного раствора с энтропией смешения идеального раствора;

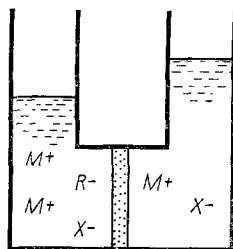
в) вывести соотношение, связывающее теплоту смешения с концентрацией раствора;

г) исследовать зависимость осмотического давления и давления пара растворенного вещества от концентрации его в растворе.

40. Водный раствор с концентрацией x_1^0 молекул M^+X^- налит в резервуар I, а другой раствор с концентрацией x_2^0 молекул M^+R^- — в другой резервуар II, отделенный от первого полупроницаемой мембраной, через которую проходят ионы M^+ и X^- , но не проходят ионы R^- (фиг. 89). В результате диффузии ионов M^+ и X^- через мембрану в системе устанавливается равновесие (равновесие мембраны Доннана). Найти равновесные концентрации x_1' и x_1'' вещества M^+X^- в резервуарах I и II. Растворы для простоты считать очень сильно разбавленными и удовлетворяющими всем соотношениям для разбавленных идеальных растворов. (Указание. Растворы все время должны оставаться электрически нейтральными.)



Ф и г. 89.



Ф и г. 90.

41. В случае, рассмотренном в предыдущей задаче, на противоположных стенках полупроницаемой мембраны возникает разность потенциалов. Рассмотрев электрохимические потенциалы, получить формулу для этой разности потенциалов.

42. Полупроницаемая мембрана (непроницаемая для ионов R^-) помещена в U-образную трубку, одна половина которой заполнена раствором M^+R^- (фиг. 90). Измеряется осмотическое давление. При добавлении раствора электролита M^+X^- , который может проходить через мембрану, наблюдается уменьшение осмотического давления. Объяснить это явление, считая для простоты растворы разбавленными и идеальными.

43. В таблице приведены экспериментальные значения понижения θ температуры замерзания в зависимости от моляльности

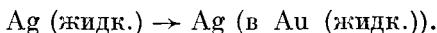
водного раствора HCl . Определить по этим данным осмотический коэффициент g и сравнить его с предельным значением (4.56), получаемым из закона Дебая — Хюккеля (см. примеры 6 и 8).

$10^3 m_2$, моль/кг	$10^2 \theta$, град	$10^3 m_2$, моль/кг	$10^2 \theta$, град
0,627	0,228	3,526	1,286
1,179	0,434	4,520	1,644
1,245	0,455	6,879	2,494
1,474	0,542	10,633	3,843
2,228	0,815		

44. В примесном полупроводнике n -типа атом примеси (донор) D ионизуется в ходе реакции $D \rightleftharpoons D^+ + e$, причем освобождается электрон проводимости e . Считая кристалл с примесью атомов D и ионов D^+ идеальным разбавленным твердым раствором, а электроны проводимости — идеальным газом, вывести на основе термодинамического рассмотрения формулу для равновесной плотности электронов проводимости.

З а м е ч а н и е. Так как электроны проводимости могут свободно двигаться в кристалле, их можно рассматривать как своего рода газ. При низкой концентрации электронов применимо приближение идеального газа.

45. Расплавленное серебро хорошо растворяется в расплавленном золоте



Чтобы этот процесс протекал обратимо, Вагнер и Энгельгардт составили электрохимический элемент



и измерили его э. д. с. Экспериментальные данные относительно зависимости э. д. с. от концентрации x приведены в таблице. Предполагая, что жидкий раствор $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$ является идеальным, найти э. д. с. при $x = 0,5$ и 1360°K . В таблице приведены данные для э. д. с. при одной и той же температуре. Определить из этих данных коэффициент активности γ , даваемый формулой (4.43).

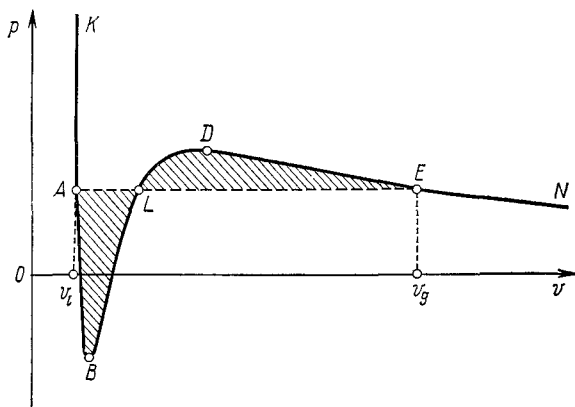
x	E , в
0,846	0,021
0,716	0,045
0,602	0,074
0,471	0,114
0,263	0,198

46. В применении к случаю химического равновесия принцип Ле-Шателье означает следующее: а) Если при постоянном давлении повышать температуру, то химическое равновесие смещается таким образом, чтобы происходило поглощение

тепла. б) Если при постоянной температуре увеличивать давление, то химическое равновесие сдвигается таким образом, чтобы объем рассматриваемой системы уменьшался. Доказать справедливость этих положений.

[B]

47. Доказать правило Максвелла, рассмотренное в примере 1 для газа ван дер Ваальса. Заметим, что состояния, для которых на $p - V$ -диаграмме $(\partial p / \partial V)_T > 0$, являются не физическими, так как в них нарушаются условия термодинамической устойчивости. Поэтому для доказательства равенства термодинамических



Ф и г. 91.

потенциалов для точек A и E (фиг. 91) следует рассматривать квазистатический процесс, при котором система проходит только через физические состояния, не затрагивая упомянутые выше нефизические состояния. Использовать тот факт, что C_V является функцией только T (см. задачу 34).

48. В парамагнитной области выше температуры Кюри T_c магнитная восприимчивость ферромагнетика подчиняется закону Кюри — Вейсса

$$\chi_T = \frac{A}{T - T_c} \quad (A — \text{положительная постоянная}).$$

С помощью термодинамического рассмотрения исследовать скачок теплоемкости такого вещества в точке Кюри и спонтанную намагниченность ниже температуры Кюри. (Указание. Если свободную энергию $F(M, T)$ представить в виде разложения $F(M, T) = F(0, T) + \frac{1}{2}\alpha(T)M^2 + \beta(T)M^4/4! + \dots$, то $\alpha(T_c) = 0$

и $\beta(T_c) > 0$. В качестве приближения рассмотреть разложение лишь до членов порядка M^4 .)

49. Объяснить с помощью термодинамического рассмотрения, почему в водяном паре капли воды конденсируются вокруг ионов и при быстром расширении камеры Вильсона в ней видны следы ионов. (Указание. Свободная энергия воды понижается при поляризации ее электрическим зарядом иона.)

50. Определить условия, при которых высокополимерный раствор, описанный в задаче 39, распадается на две фазы

РЕШЕНИЯ

1. а) Условия теплового равновесия для двух фаз заключаются в том, что для этих фаз должны быть равны температуры, давления и термодинамические потенциалы $G = F + pV$ (на 1 моль) [см. (4.1) — (4.3)]. Давление $p = -(\partial F/\partial V)_T$ определяется взятым с обратным знаком наклоном кривой $F(V)$ для заданного значения T . Таким образом, в равновесном состоянии имеем

$$p = -\frac{\partial F_a}{\partial V_a} = -\frac{\partial F_b}{\partial V_b} \quad (1)$$

Далее, так как $G_a = G_b$, т. е. $F_a + pV_a = F_b + pV_b$, находим

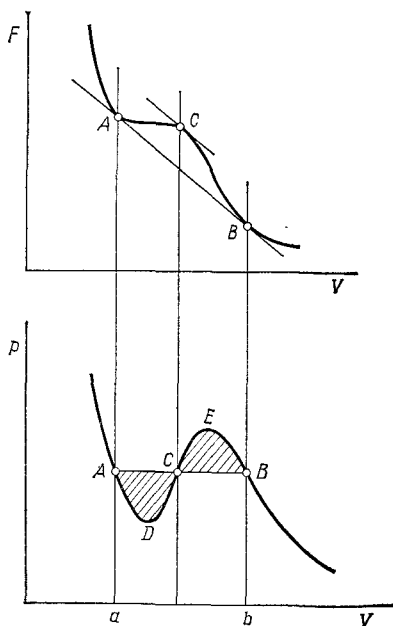
$$p = -\frac{F_a - F_b}{V_a - V_b} \quad (2)$$

Соотношения (1) и (2) показывают, что равновесие устанавливается между такими двумя состояниями, которые соответствуют точкам на кривых F_a и F_b , имеющим общую касательную (см. фиг. 79)

б) Пусть зависимости $F - V$ соответствует непрерывная кривая, изображенная на фиг. 92

вверху. Полученное выше условие (2) можно записать в виде

$$-\int_a^b \frac{\partial F}{\partial V} dV = p(V_b - V_a),$$



Ф и г. 92.

так что

$$\int_a^b p dV = p(V_b - V_a). \quad (3)$$

Соотношение (3) означает (см. нижнюю часть фиг. 92), что площадь $ADCEBba$ равна площади $ABba$, т. е. что площадь $ADCA$ равна площади $CBEC$. Это и есть правило Максвелла.

2. Используя формулу Клапейрона—Клаузиуса (4.4), получаем

$$\frac{dT_m}{dp} = \frac{T_m(v_l - v_s)}{q_m} = \frac{273(-0,091)}{80} \frac{1}{3,13 \cdot 10^3} = -0,99 \cdot 10^{-4} \text{ град/см рт. ст.},$$

где использовано то обстоятельство, что

$$1 \text{ кал/см}^3 = 4,18 \cdot 10^7 \frac{1}{13,6 \cdot 980} = 3,13 \cdot 10^3 \text{ см рт. ст.}$$

3. С помощью формулы Клапейрона—Клаузиуса (4.4) находим

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_g - v_l)}.$$

Удельный объем водяных паров v_g значительно больше удельного объема воды v_l . Поэтому мы можем положить $v_g - v_l \approx v_g$ и найти v_g , воспользовавшись уравнением состояния идеального газа

$$v_g - \frac{RT}{pM_{H_2O}} = \frac{1,987 \cdot 373}{760 \cdot 18,02} = 5,41 \cdot 10^{-2} \text{ кал/мм рт. ст.} \cdot g = 1699 \text{ см}^3/g.$$

Имеем, таким образом,

$$q = 27,12 \cdot 373 \cdot 5,41 \cdot 10^{-2} = 547 \text{ кал/г.}$$

З а м е ч а н и е. Экспериментальное значение q составляет 539,032 кал/г. В приведенном выше расчете это соответствует значению v_g , равному 1672 см³/г.

4. Из формулы Клапейрона—Клаузиуса (4.4) имеем

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{s-g} = \frac{S_g - S_s}{V_g - V_s} \quad (\text{газ — твердое тело}),$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{l-g} = \frac{S_g - S_l}{V_g - V_l} \quad (\text{газ — жидкость}).$$

Мы знаем, кроме того, что $V_g \gg V_l$, V_s и $S_g > S_l > S_s$. Находим, таким образом,

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{s-g} \approx \frac{S_g - S_s}{V_g} > \frac{S_g - S_l}{V_g} \approx \left(\frac{dp}{dT}\right)_{l-g}.$$

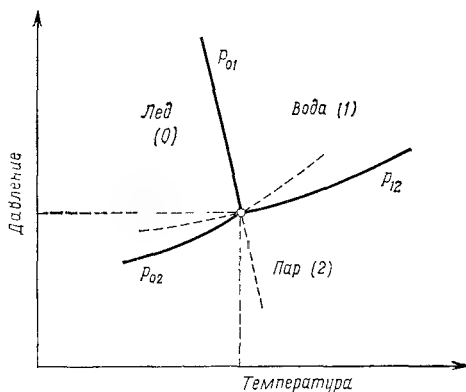
5. Тройная точка определяется пересечением трех кривых равновесия в $p - T$ -плоскости, а именно кривых температурной

зависимости равновесных давлений p_{01} , p_{12} и p_{02} ; здесь индексы 0, 1 и 2 означают соответственно лед, воду и пар. Наклон кривой равновесного давления определяется формулой Клапейрона — Клаузиуса (4.4). Кривая $p_{01} - T$ равновесия фаз лед — вода проходит через точку, соответствующую 760 мм рт. ст. и 0°C ; ее наклон в этой точке равен

$$\frac{dp_{01}}{dT} = \frac{q_{01}}{T_0(v_0 - v_1)} = -\frac{80}{273(1,091 - 1)} \text{ кал/см}^3 \cdot \text{град.} \quad (1)$$

Кривая равновесия $p_{12} - T$ между водой и паром проходит через точку 4,58 мм рт. ст., 0°C ; ее наклон в этой точке гораздо меньше значения (1). [Хотя величина $q_{12} = 600 \text{ кал}$ почти в 8 раз больше, чем q_{01} в (1), удельный объем v_2 пара при давлении 4,58 мм рт. ст. и температуре 0°C в 10^5 раз больше, чем v_0 или v_1 .] Кривую p_{12} можно приближенно заменить прямой горизонтальной линией, а значение температуры, при котором эта кривая пересекается с кривой p_{01} , можно вычислить по величине ΔT , соответствующей $-\Delta p_{01} = (760 - 4,58) \text{ мм рт. ст.}$. Из (1) получаем

$$\frac{dT}{dp_{01}} = -0,0075 \text{ град/атм.}$$



Ф и г. 93.

Приближенно можно считать $\Delta T = 0,0075$ для $-\Delta p_{01} = 1 \text{ атм.}$ Следовательно, температура тройной точки лежит около $0,0075^\circ \text{C}$ (давление около 4,58 мм рт. ст.).

З а м е ч а н и е. Экспериментальные значения для давления и температуры в тройной точке равны 4,579 мм рт. ст. и $0,0098^\circ \text{C}$. В 1954 г. температуру тройной точки приняли равной $0,01^\circ \text{C}$, определив тем самым стоградусную шкалу температуры ¹⁾.

На фиг. 93 изображены кривые p_{01} , p_{12} и p_{02} . Состояния, представленные пунктирными линиями, не являются равновесными устойчивыми состояниями; они лишь метастабильны. Так, равновесие между водой и паром при 4,58 мм рт. ст. и 0°C является метастабильным.

¹⁾ См. стр. 78. — Прим. ред.

6. В данном случае формулу Клапейрона — Клаузиуса (4.4) можно записать в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_g - v_l)},$$

где L — скрытая теплота парообразования. Условие «а» означает, что $v_g \gg v_l$. Пренебрегая величиной v_l и используя приближение для идеального газа $v_g = RT/p$, получаем

$$\frac{dp}{p} = \frac{L}{RT^2} dT.$$

Интегрирование этого соотношения с учетом условия «б» и дает

$$p_s \sim e^{-L/RT}.$$

7. Используем соотношение (4.8). В настоящем случае условие (3.30а) устойчивого равновесия примет вид

$$\delta U \geq 0.$$

При этом наложены следующие ограничения: общий объем остается постоянным ($\delta v' + \delta v'' = 0$), полная энтропия постоянна ($\delta S = 0$), число частиц в каждой фазе постоянно ($\delta N' = \delta N'' = 0$). Учитывая вариации первого порядка, получаем

$$\delta U = (-p' + p'') \delta V' + \gamma \delta \sigma = 0,$$

так что

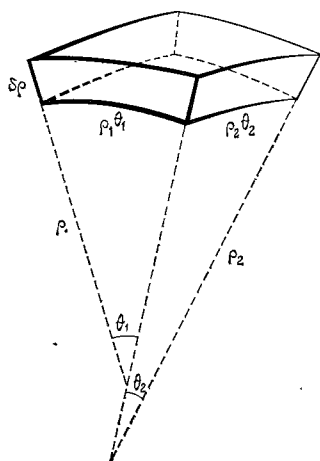
$$\Delta p = p' - p'' = \gamma \frac{d\sigma}{dV'}.$$

Рассмотрим бесконечно малый прямоугольник, построенный на геодезических, как показано на фиг. 94. Здесь θ_1 и θ_2 — бесконечно малые углы, которые опираются на стороны этого прямоугольника и имеют вершины в соответствующих центрах кривизны. Площадь такого прямоугольника равна $\rho_1 \rho_2 \theta_1 \theta_2$. Если поверхность раздела смещается на величину $\delta \rho$ в направлении радиуса, то объем изменяется на бесконечно малую величину $dV' = \rho_1 \rho_2 \theta_1 \theta_2 \delta \rho$, а площадь прямоугольника возрастает на

$$d\sigma = (\rho_1 + \delta \rho)(\rho_2 + \delta \rho) \theta_1 \theta_2 - \rho_1 \rho_2 \theta_1 \theta_2 = (\rho_1 + \rho_2) \delta \rho \theta_1 \theta_2.$$

Имеем, таким образом,

$$\frac{d\sigma}{dV'} = \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2},$$



Ф и г. 94.

так что разность давлений определяется формулой

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) = \frac{2\gamma}{\rho},$$

где $1/\rho$ — средняя кривизна поверхности. Соотношение (4.9) представляет собой частный случай этой формулы.

8. Как показано в примере 3, энтропия поверхности

$$S_\sigma = -\sigma \frac{d\gamma}{dT}.$$

Количество тепла Q , поглощаемое поверхностной пленкой при квазистатическом изотермическом процессе, когда площадь ее увеличивается от величины σ_1 до σ_2 , определяется выражением

$$Q = T [S_\sigma(T, \sigma_2) - S_\sigma(T, \sigma_1)].$$

Следовательно,

$$Q = -T \frac{d\gamma}{dT} (\sigma_2 - \sigma_1).$$

При квазистатическом адиабатическом процессе имеем

$$dS_\sigma = 0.$$

Таким образом,

$$\sigma \frac{d^2\gamma}{dT^2} dT + \frac{d\gamma}{dT} d\sigma = 0,$$

или

$$\frac{d\sigma}{\sigma} + \frac{d(d\gamma/dT)}{d\gamma/dT} = 0.$$

Окончательно имеем

$$\sigma \frac{d\gamma}{dT} = \text{const.}$$

Это и есть искомое условие в случае адиабатического процесса, а величина T_2 находится из уравнения

$$\sigma_1 \frac{d\gamma(T_1)}{dT_1} = \sigma_2 \frac{d\gamma(T_2)}{dT_2}$$

по известным σ_1 , T_1 и σ_2 .

ОТСТУПЛЕНИЕ 12

Термодинамика и жизнь. Термодинамика и наука о жизни являются старыми друзьями, что, впрочем, и не удивительно. Их дружба началась давно, еще на заре термодинамики, когда молодого немецкого доктора Майера осенила гениальная идея об эквивалентности работы и теплоты. Другой основоположник термодинамики Гельмгольц был, кроме того, великим физиологом (см. отступление 1).

Ученые пока еще не разгадали тайну жизни. Но разве вы не верите, что когда-нибудь биологические явления будут объяснены с помощью тех же самых физических законов, которым, как мы знаем, подчиняются все явления неодушевленной природы? Конечно, никто не может отрицать возможность некоторого революционизирующего открытия совершенно нового принципа, управляющего жизненными процессами. Однако очень маловероятно, что такой принцип, даже если он будет найден, окажется противоречащим законам физики и химии. Биологи и биофизики, во всяком случае, сходятся во мнении, что единственный плодотворный подход к раскрытию тайны жизни основан на применении рабочей гипотезы об общей справедливости физических законов в биологических процессах.

Пока не получено никаких данных, которые говорили бы о том, что в биологических процессах может нарушаться первый закон термодинамики — сохранение энергии. Мы не сможем работать, если не будем питаться. Биологические наблюдения играли важную роль при открытии первого закона. Насколько мы сейчас знаем, не существует такой формы энергии, которая была бы характерна исключительно для живых организмов: любой вид энергии, с которым мы сталкиваемся при рассмотрении биологических процессов, можно полностью объяснить, обращаясь к физике или химии. Каким бы сложным ни казался биологический процесс, всегда оказывается, что баланс энергии выполняется в нем строжайшим образом.

Более деликатным является вопрос о справедливости второго закона термодинамики. Энтропия есть мера беспорядка. Именно такую атомистическую интерпретацию второго закона дает статистическая механика. Возрастание энтропии, вообще говоря, выражает непреодолимую тенденцию природы к переходу в менее упорядоченное состояние — тенденцию, которой можно противостоять, лишь затратив некоторое усилие, т. е. некоторую работу.

«Представление о том, что Вселенная стремится к таким условиям, при которых энтропия и степень беспорядка имеют самую большую величину, глубоко повлияло на точку зрения многих биологов на природу биологических явлений. Бросается в глаза то обстоятельство, что живые организмы обнаруживают тенденцию к упорядочению их окружения, т. е. к созданию «порядка» там, где раньше был беспорядок. Жизнь как бы противостоит всеобщему стремлению к беспорядку. Каков смысл этого? Означает ли это, что живые организмы нарушают или могут нарушать второй закон термодинамики?» (Бриджмен [10]).

Максвелл однажды представил себе исключительно умное существо — демона, который управляет задвижкой в стенке, разделяющей два сосуда, наполненных молекулами газа, и впускает только быстрые молекулы (см. отступление 1 в «Статистической механике» [9]). Если этот демон действует соответствующим образом, то газ по одну сторону стенки будет нагреваться, а по другую — охлаждаться. Казалось бы, это противоречит второму закону термодинамики.

Чтобы решить, действительно ли деятельность демона Максвелла направлена наперекор природе, необходимо разобраться в том, как устроен этот демон. Когда в живом организме совершается некоторый переход от беспорядка к порядку, вполне возможно, что уменьшение энтропии компенсируется чем-то скрывающимся в безнадежно сложном механизме жизни.

В настоящее время все еще чрезвычайно сложно доказать или опровергнуть существование демона Максвелла в живом организме. По-видимому, точную экспериментальную проверку удастся осуще-

ствить лишь после того, как будет решена проблема искусственного создания жизни¹⁾.

Читателям, интересующимся термодинамическими аспектами биологических процессов, мы можем порекомендовать небольшую книжку Лейнингера [11].

9. а) Молярную долю x_2 растворенного вещества в жидкой фазе, которая появляется в точке A , можно определить, находя точку пересечения A' горизонтальной линии, проходящей через точку A , и пунктирной линии (линии ликвидуса).

б) Аналогично молярная доля x_2 в газовой фазе в точке C дается точкой C' .

в) В общем случае некоторой промежуточной температуры, соответствующей точке B , молярные доли x_2 растворенного вещества в жидкой и газообразной фазах даются координатами точек B' и B'' соответственно. Обозначим число молей в газовой фазе через N_g , а в жидкой — через N_l ($N_g + N_l = N_1 + N_2$),

$$N_g x_2^g + N_l x_2^l = N_2,$$

где x_2^g и x_2^l представляют собой молярные доли второго вещества в газообразной и жидкой фазах и вместе с тем абсциссы точек B'' и B' . Поделив написанное соотношение на полное число молей N , получим

$$x_g x_2^g + x_l x_2^l = x \equiv x_2 (x_g + x_l)$$

и, следовательно,

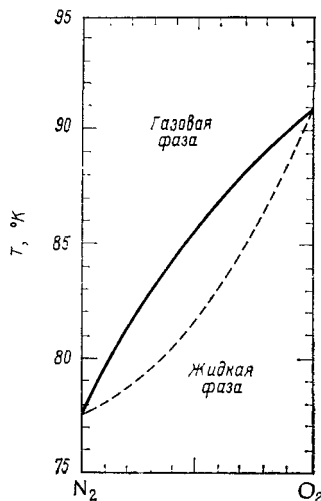
$$\frac{x_g}{x_l} = \frac{x_g}{1 - x_g} = \frac{x_2^l - x_2}{x_2 - x_2^g} = \frac{B'B}{B''B}.$$

Это и дает искомый результат.

З а м е ч а н и е. В рассматриваемом случае возникающая жидкая фаза всегда однородна (в противоположность твердой фазе, выпадающей из жидкого раствора). На фиг. 95 в качестве примера приведена фазовая диаграмма для смеси $N_2 - O_2$.

10. По предположению J является экстенсивной функцией переменных n_1 и n_2 , т. е.

$$J(\lambda n_1, \lambda n_2) = \lambda J(n_1, n_2). \quad (1)$$



Ф и г. 95.

¹⁾ Обсуждение демона Максвелла с точки зрения теории информации приведено в книге: Л. Б р и л л ю э н, Наука и теория информации, М., 1960. — Прим. ред.

Дифференцируя обе стороны по λ и полагая $\lambda = 1$, имеем

$$J(n_1, n_2) = n_1 \frac{\partial J}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial J}{\partial n_2} = n_1 J_1 + n_2 J_2 \quad (2)$$

и

$$\frac{J}{n_1 + n_2} = (1 - x_2) J_1 + x_2 J_2 \quad \left(x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right),$$

так что

$$\frac{d}{dx_2} \frac{J}{n_1 + n_2} = J_2 - J_1 + (1 - x_2) \frac{\partial J_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial J_2}{\partial x_2} = J_2 - J_1. \quad (3)$$

(Мы использовали здесь уравнение Гиббса — Дюгема, которое получается в данном случае следующим образом:

$$dJ \equiv dn_1 \frac{\partial J}{\partial n_1} + dn_2 \frac{\partial J}{\partial n_2} = J_1 dn_1 + J_2 dn_2.$$

Из соотношения (2) имеем: $dJ = J_1 dn_1 + J_2 dn_2 + n_1 dJ_1 + n_2 dJ_2$. Следовательно, $n_1 dJ_1 + n_2 dJ_2 = (n_1 + n_2) [(1 - x_2) dJ_1 + x_2 dJ_2] = 0$.) Уравнение для касательной QPR можно записать теперь в виде

$$y = (1 - x'_2) J_1 + x'_2 J_2 + (J_2 - J_1)(x_2 - x'_2) = J_1 + (J_2 - J_1)x_2.$$

Здесь x'_2 — координата точки P .

$$\text{В точке } Q: x_2 = 0, \overline{OQ} = J_1.$$

$$\text{В точке } R: x_2 = 1, \overline{RO'} = J_2.$$

11. В случае постоянного давления и температуры уравнение Гиббса — Дюгема принимает вид

$$\sum n_j d\bar{G}_j = 0. \quad (1)$$

Из соотношения $p_j = pn_j / \sum n_i$ имеем

$$d \ln p_j = \frac{\delta n_j}{n_j} - \frac{\sum \delta n_i}{\sum n_i}$$

и

$$\sum_j n_j d \ln p_j = \sum_j \delta n_j - \sum_j n_j \frac{\sum_i \delta n_i}{\sum_i n_i} = \sum_j \delta n_j - \sum_i \delta n_i = 0.$$

Искомый результат получается, если подставить в (1) определение функции $\bar{G}_j$ (4.21) и использовать приведенные соотношения.

12. Воспользуемся уравнением Гиббса — Дюгема (3.12) для случая постоянного давления и температуры

$$x_1 d\bar{G}_1 + x_2 d\bar{G}_2 = 0 \quad (x_1 + x_2 = 1).$$

Если функция $\bar{G}_1$ известна, имеем

$$d\bar{G}_1 = RT \frac{dx_1}{x_1} = -RT \frac{dx_2}{x_1}$$

и, следовательно,

$$d\bar{G}_2 = RT \frac{dx_2}{x_2}.$$

После интегрирования получаем

$$\bar{G}_2 = \bar{G}_2^*(T, p) + RT \ln x_2.$$

13. Обозначим химический потенциал (на 1 моль) растворителя через $\bar{G}_1$, а растворенного вещества — через $\bar{G}_2$. Уравнение Гиббса — Дюгема при постоянных p и T имеет вид

$$x_1 d\bar{G}_1 + x_2 d\bar{G}_2 = 0. \quad (1)$$

Используя определение (4.25) химических потенциалов $\bar{G}_1$ и $\bar{G}_2$, получаем

$$x_1 d \ln p_1 + x_2 d \ln p_2 = x_1 \frac{dp_1}{p_1} + x_2 \frac{dp_2}{p_2} = 0. \quad (2)$$

(Это уравнение для давления пара называется *уравнением Дюгема — Маргулеса*.) В соответствии с законом Рауля

$$\frac{dp_1}{p_1} = \frac{dx_1}{x_1},$$

а так как $x_1 + x_2 = 1$, то $dx_1 = -dx_2$. Поэтому для $x_2 \sim 0$ имеем

$$\frac{dp_2}{p_2} = \frac{dx_2}{x_2}. \quad (3)$$

Интегрируя, получаем

$$p_2 = k_2 x_2 \text{ (закон Генри)}, \quad (4)$$

где k_2 — постоянная. Подставляя этот результат в определение (4.25), находим

$$\bar{G}_2 = \bar{G}_2^0(T, p_2^0) + RT \ln \frac{k_2 x_2}{p_2^0} = \varphi_2^0(T) + RT \ln x_2; \quad (5)$$

здесь $\varphi_2^0(T) = \bar{G}_2^0 + RT \ln (k_2/p_2^0)$ есть функция температуры.

З а м е ч а н и е. Если общее давление p поддерживается постоянным, то уравнения (1) и (2) выполняются точно. Если же считать полное давление p равным сумме парциальных давлений p_1 и p_2 , то условие постоянства давления не будет выполняться точно, так что (2) следует заменить на

$$x_1 d \ln p_1 + x_2 d \ln p_2 = \bar{V} \frac{dp}{RT}. \quad (6)$$

Здесь $\bar{V}$ — молярный объем раствора. Обычно правая часть уравнения (6) значительно меньше каждого из членов, стоящих в левой части. Пусть, например, изменение Δp давления равно 1 атм, $\bar{V} = 0,1 \cdot 10^3 \text{ см}^3$ и $T = 300^\circ \text{ К}$. Тогда $\bar{V} \Delta p / RT \approx 100 \cdot 1/82 \cdot 300 \approx 0,004$; последняя величина составляет менее 1/100 от членов в левой части.

14. Полагая правую часть соотношения (6) в решении предыдущей задачи равной нулю, имеем

$$\frac{x_1}{p_1} \frac{\partial p_1}{\partial x_1} = \frac{x_2}{p_2} \frac{\partial p_2}{\partial x_2}. \quad (1)$$

При заданной концентрации (молярной доле) x_i ($x_1 > x_2$) наклон касательной к кривой давления пара равен $\alpha_i = \partial p_i / \partial x_i$, а наклон β_i линии, соединяющей эту точку с началом координат, $\beta_i = p_i / x_i$. Следовательно, из (1) имеем

$$\text{а) } \frac{\alpha_1}{\beta_1} = \frac{\alpha_2}{\beta_2}$$

и

$$\text{б) } \alpha_2 = \beta_2 \text{ (если } \alpha_1 = \beta_1 \text{).}$$

Замечание. Соотношение (1) может быть использовано для проверки точности эксперимента.

15. В соответствии с (4.34) запишем термодинамический потенциал системы в виде

$$G = \sum n_i \bar{G}_i = n_1 \bar{G}_1^0(T, p) + n_2 \bar{G}_2^0(T, p) + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2).$$

а) Вычислим объем

$$V = \sum n_i \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial p} \right)_{T, n} = n_1 \bar{V}_1^0 + n_2 \bar{V}_2^0.$$

Объем не должен изменяться.

в) Энтропию $S = -(\partial G / \partial T)_{p, n}$ запишем в виде

$$S = n_1 \bar{S}_1^0 + n_2 \bar{S}_2^0 - R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2).$$

Таким образом, доказано положение «в».

б) Энтальпию $H = G + TS$ можно представить следующим образом:

$$H = n_1 \bar{H}_1^0 + n_2 \bar{H}_2^0 \quad (\bar{H}_i^0 = \bar{G}_i^0 + T \bar{S}_i^0).$$

Это значит, что теплота смешения отсутствует. Как и в случае внутренней энергии, энтальпия не должна изменяться, так как не совершается никакой работы. Действительно, имеем

$$U = H - pV = n_1 \bar{U}_1^0 + n_2 \bar{U}_2^0 \quad (U_i^0 = \bar{H}_i^0 - p \bar{V}_i^0).$$

16. Из (4.27), (4.34) и (4.36) получим сразу $p_j = x_j p_j^0$. Дадим, однако, еще и подробный вывод с использованием химических потенциалов (4.16) и (4.34). Условие равновесия $\bar{G}_{j, \text{жидк}} = \bar{G}_{j, \text{газ}}$ можно записать в виде

$$\bar{G}_{j, \text{жидк}}^0(T, p) + RT \ln x_1 = \bar{G}_{j, \text{газ}}^0(T) + RT \ln p_j,$$

а давление пара p_j^0 чистого вещества можно определить из соотношения

$$\bar{G}_{j, \text{жидк}}^0(T, p_j^0) = \bar{G}_{j, \text{газ}}^0(T) + RT \ln p_j^0.$$

Таким образом,

$$\frac{p_j}{p_j^0} = x_j \exp \frac{\bar{G}_{j, \text{жидк}}^0(T, p) - \bar{G}_{j, \text{жидк}}^0(T, p_j^0)}{RT}.$$

Оценим экспоненту в правой части, разлагая ее аргумент вблизи p_j^0 :

$$\frac{\Delta \bar{G}_j}{RT} \approx \frac{\partial \bar{G}_{j, \text{жидк}}^0}{\partial p} \frac{p - p_j^0}{RT} = \bar{V}_{j, \text{жидк}}^0 \frac{p - p_j^0}{RT} = \frac{\bar{V}_{j, \text{жидк}}^0}{\bar{V}_{j, \text{газ}}^0} \frac{p - p_j^0}{p_j^0} \ll 1.$$

Следовательно, соотношение $p_j = x_j p_j^0$ справедливо в большинстве случаев.

17. Если в растворе, разделенном полупроницаемой мембраной, пропускающей только растворитель, установилось осмотическое равновесие, то условие равновесия имеет вид

$$\bar{G}_1(p', x_2) = \bar{G}_1^0(p'');$$

здесь p' — давление раствора, p'' — давление чистого растворителя, а x_2 — молярная доля растворенного вещества. Используя (4.34), получаем

$$\bar{G}_1^0(T, p') + RT \ln(1 - x_2) = \bar{G}_1^0(T, p'').$$

Полагая $p' = p'' + \pi$ и считая π достаточно малым, имеем

$$\bar{G}_1^0(T, p') - \bar{G}_1^0(T, p'') \approx \pi \frac{\partial \bar{G}_1^0}{\partial p} = \pi \bar{V}_1,$$

так что

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \ln(1 - x_2). \quad (1)$$

Здесь $\bar{V}_1$ — молярный объем чистого растворителя.

Замечание. Если $x_2 \ll 1$, то соотношение (1) переходит в

$$\pi \bar{V}_1 = RT x_2,$$

т. е. становится аналогичным по форме уравнению состояния идеального газа.

18. В данном случае для давления p_1 пара растворителя справедлив закон Рауля:

$$p_1(T) = p_1^0(T) x_1,$$

а для растворенного вещества — закон Генри:

$$p_2(T) = k(T) x_2.$$

Точка кипения T_b определяется условием

$$p = p_1 + p_2 = p_0, \text{ или } p_1^0(T_b) x_1 + k(T_b) x_2 = p_0. \quad (1)$$

Точка кипения чистого растворителя T_b^0 дается соотношением

$$p_1^0(T_b^0) = p_0. \quad (2)$$

Полагая $x_1 = 1 - x_2$, $T_b = T_b^0 + \Delta T$ и считая x_2 и ΔT малыми, мы можем разложить по ним соотношение (1). С точностью до членов первого порядка малости получим

$$p_1^0(T_b^0) - p_1^0(T_b^0) x_2 + \frac{\partial p_1^0}{\partial T} \Delta T + k(T_b^0) x_2 = p_0.$$

Учитывая (2) и используя формулу Клапейрона — Клаузиуса

$$\frac{\partial p_1^0}{\partial T} = \frac{\bar{L}}{T_b^0 (\bar{V}_g - \bar{V}_l)} \approx \frac{\bar{L}}{T_b^0 \bar{V}_g} = \frac{p_1^0 \bar{L}}{R (T_b^0)^2},$$

находим

$$\frac{\Delta T}{T_b^0} = \frac{RT_b^0}{\bar{L}} \left(1 - \frac{k}{p_1^0} \right) x_2. \quad (3)$$

[Попробуйте найти другой способ решения, используя соотношения (4.30а) и (4.30б) и следуя решению примера 6.]

З а м е ч а н и е. Если $k = 0$ (растворенное вещество не летучее), то величина $\Delta T/T_b^0 x_2$ определяется только свойствами растворителя. Как известно, это обстоятельство можно использовать для определения молекулярного веса растворенного вещества.

19. В случае идеальной разбавленной смеси химический потенциал растворителя записывается в виде (4.30а). Учитывая, что $x_1 = 1 - x_2$, $x'_1 = 1 - x'_2$, $x_2 \ll 1$, $x'_2 \ll 1$, $\ln x_1 \approx -x_2$, $\ln x'_1 \approx -x'_2$, имеем из условия равновесия $\bar{G}_{1l}(T, x_2) = \bar{G}_{1s}(T, x'_2)$

$$\bar{G}_{1l}^0(T) - RTx_2 = \bar{G}_{1s}^0(T) - RTx'_2, \quad (1)$$

где $\bar{G}_{1l}^0$ — химический потенциал чистого растворенного вещества в жидкой фазе, а $\bar{G}_{1s}^0$ — в твердой. Используя предположение $x'_2 = kx_2$, можно вычислить температуру T_f , при которой начинается выпадение твердой фазы (точка замерзания), из соотношения

$$\bar{G}_{1l}^0(T_f) - \bar{G}_{1s}^0(T_f) = RT_f(1 - k)x_2 \quad (2)$$

Точка замерзания T_f^0 чистого растворителя определяется соотношением

$$\bar{G}_{1l}^0(T_f^0) - \bar{G}_{1s}^0(T_f^0) = 0. \quad (3)$$

Считая, что величина $\Delta T_f = T_f - T_f^0$ достаточно мала, находим

$$G(T_f) = G(T_f^0) - (T_f - T_f^0) S(T_f^0).$$

Таким образом, из (2) и (3) с точностью до членов первого порядка по ΔT_f и x_2 получаем

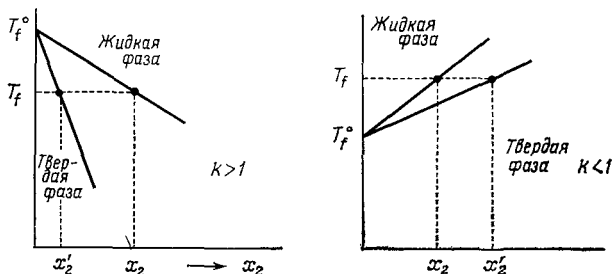
$$\Delta T_f [-\bar{S}_{1l}^0(T_f^0) + \bar{S}_{1s}^0(T_f^0)] = RT_f^0 (1 - k) x_2,$$

или

$$\frac{\Delta T_f}{T_f^0} = -\frac{RT_f^0}{\bar{L}_1} (1 - k) x_2. \quad (4)$$

Здесь $\bar{L}_1 = T_f^0 (\bar{S}_{1l}^0 - \bar{S}_{1s}^0)$ — теплота плавления для растворителя.

З а м е ч а н и е. При $k < 1$ происходит понижение точки замерзания, а при $k > 1$ (это означает, что растворенное вещество



Ф и г. 96. Изменение точки замерзания разбавленного раствора.

охотнее проникает в твердую фазу, чем в жидкую) — повышение точки замерзания. На фиг. 96 представлены фазовые диаграммы, иллюстрирующие два эти случая.

20. В данном случае химический потенциал каждого компонента определяется выражением (4.34). Условия равновесия между чистой твердой фазой 1 и соответствующей жидкой фазой и между чистой твердой фазой 2 и жидкой фазой 2 имеют вид

$$\bar{G}_{1l}^0 + RT \ln x_{1l} = \bar{G}_{1s}^0, \quad \bar{G}_{2l}^0 + RT \ln x_{2l} = \bar{G}_{2s}^0. \quad (1)$$

Здесь x_{1l} и x_{2l} — молярные доли в жидкой фазе, а $\bar{G}_{il}^0$ и $\bar{G}_{is}^0$ — химические потенциалы чистого i -го компонента в жидкой и твердой

фазах соответственно. Соотношения (1) можно переписать в виде

$$x_{1l} = e^{\lambda_1}, \quad x_{2l} = e^{\lambda_2}, \quad (2)$$

где

$$\lambda_i = \frac{\bar{G}_{is}^0 - \bar{G}_{il}^0}{RT} = - \int_{T_i}^T \frac{\bar{H}_{is}^0 - \bar{H}_{il}^0}{RT^2} dT = \int_{T_i}^T \frac{L_i}{RT^2} dT = \quad (3)$$

$$= \frac{L_i}{RT_i} \left(1 - \frac{T_i}{T}\right) = \alpha_i \left(1 - \frac{T_i}{T}\right). \quad (4)$$

Здесь мы использовали соотношение $d(G/T)/dT = -H$. Следует иметь в виду, что $\lambda_i = 0$ при $T = T_i$. Величина $L_i = \bar{H}_{il}^0 - \bar{H}_{is}^0$ представляет собой теплоту плавления твердой фазы при температуре T и предполагается постоянной, а $\alpha_i = L_i/RT_i$ есть не что иное, как энтропия плавления $\Delta S_i = L_i/T_i$, измеренная в единицах R . Тогда имеем

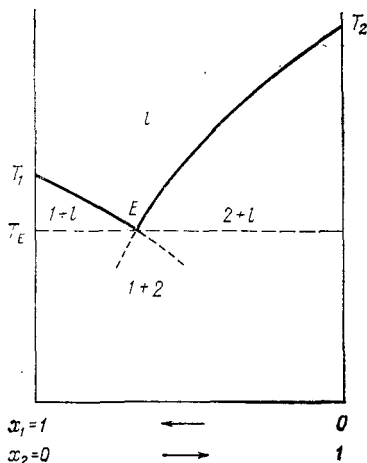
$$x_{1l} = \exp \left[\alpha_1 \left(1 - \frac{T_1}{T}\right) \right], \quad (5a)$$

$$x_{2l} = \exp \left[\alpha_2 \left(1 - \frac{T_2}{T}\right) \right]. \quad (5б)$$

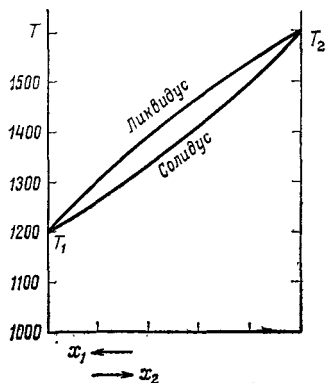
Эти уравнения дают кривую жидкой фазы (линию ликвидуса), а пересечение (5a) и (5б) — эвтектическую точку T_E :

$$\exp \left[\alpha_1 \left(1 - \frac{T_1}{T_E}\right) \right] + \exp \left[\alpha_2 \left(1 - \frac{T_2}{T_E}\right) \right] = 1. \quad (6)$$

Подставляя T_E в (5a) или (5б), получаем значение концентрации в эвтектической точке. Легко видеть, что (5a) определяет линию ликвидуса от $x_{1l} = 1$ до точки E , а (5б) — от E до $x_{2l} = 1$ (фиг. 97).



Ф и г. 97.



Ф и г. 98.

21. а) Используя (4.34), запишем условия равновесия в виде

$$\begin{aligned}\bar{G}_{1l}^0 + RT \ln x_{1l} &= \bar{G}_{1s}^0 + RT \ln x_{1s}, \\ \bar{G}_{2l}^0 + RT \ln x_{2l} &= \bar{G}_{2s}^0 + RT \ln x_{2s},\end{aligned}\quad (1)$$

где индексы l и s относятся соответственно к жидкой и твердой фазам. Вводя величины λ_1 и λ_2 (см. решение задачи 20), перепишем (1) в виде

$$\frac{x_{1l}}{x_{1s}} = e^{\lambda_1}, \quad \frac{x_{2l}}{x_{2s}} = e^{\lambda_2}. \quad (2)$$

Учитывая, что

$$x_{1l} + x_{2l} = 1, \quad x_{1s} + x_{2s} = 1, \quad (3)$$

имеем из (2)

$$x_{1l}e^{-\lambda_1} + x_{2l}e^{-\lambda_2} = 1, \quad \text{или} \quad x_{2l} = \frac{1 - e^{-\lambda_1}}{e^{-\lambda_2} - e^{-\lambda_1}}, \quad (4)$$

$$x_{1s}e^{\lambda_1} + x_{2s}e^{\lambda_2} = 1, \quad \text{или} \quad x_{2s} = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1} - e^{\lambda_2}}. \quad (5)$$

б) Второе предположение означает, что λ_i определяется соотношением (4) в решении задачи 20. В соответствии с первым предположением

$$\lambda_i = \alpha \left(1 - \frac{T_i}{T} \right), \quad (6)$$

а в соответствии с третьим предположением $\lambda_i \ll 1$. Из (4) и (5) получаем

$$x_{2l} = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \left[1 + \frac{1}{2} \lambda_2 + \frac{1}{12} \lambda_2 (\lambda_1 + \lambda_2) + \dots \right], \quad (7)$$

$$x_{2s} = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \left[1 - \frac{1}{2} \lambda_2 + \frac{1}{12} \lambda_2 (\lambda_1 + \lambda_2) + \dots \right]. \quad (8)$$

Используя (6), находим окончательно

$$x_{2l} = \frac{T - T_1}{T_2 - T_1} - \frac{1}{2} \frac{(T_2 - T)(T - T_1)}{T(T_2 - T_1)} + \dots, \quad (9)$$

$$x_{2s} = \frac{T - T_1}{T_2 - T_1} + \frac{1}{2} \frac{(T_2 - T)(T - T_1)}{T(T_2 - T_1)} + \dots. \quad (10)$$

При $T_1 < T_2$ эти уравнения дают

$$T_1 \leq T \leq T_2, \quad x_{2l} < x_{2s}.$$

На фиг. 98 представлена фазовая диаграмма, построенная по формулам (9) и (10) для $T_1 = 1200^\circ \text{K}$, $T_2 = 1600^\circ \text{K}$ и $\alpha = 1$. Эта фазовая диаграмма аналогична фазовой диаграмме сплава $\text{Cu}-\text{Ni}$, приведенной в задаче 21 (см. фиг. 83).

22. Обозначим свободную энергию смеси идеальных газов А, В, ... ($n_A, n_B, \dots$ молей) в объеме V при температуре T через

$$F(V, T, n_A, n_B, \dots),$$

а изменения величин $n_A, n_B, \dots$ в ходе реакции — через

$$\delta n_A = \nu_A \delta \lambda, \quad \delta n_B = \nu_B \delta \lambda, \quad \dots$$

Тогда условия равновесия можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{V, T} = 0,$$

или

$$\sum_{j=A, B, \dots} \left(\frac{\partial F}{\partial n_j} \right)_{V, T} \delta n_j = \left(\sum_{j=A, B, \dots} \nu_j \bar{G}_j \right) \delta \lambda = 0,$$

и, следовательно,

$$\sum \nu_j \bar{G}_j = 0. \quad (1)$$

Мы получили условие (4.63). Химический потенциал как функция концентрации n_j/V имеет вид

$$\bar{G}_j = \bar{G}_j^0(T) + RT \ln \frac{n_j RT}{V}.$$

Таким образом,

$$\prod_{j=A, B, \dots} \left(\frac{n_j}{V} \right)^{\nu_j} = (RT)^{-\sum \nu_j} \exp \left[-\frac{\sum \nu_j \bar{G}_j^0(T)}{RT} \right] \equiv K_c(T). \quad (2)$$

Левая часть как раз и представляет собой искомое выражение, если положить $\nu_A = -a$, $\nu_L = l$ и т. д.

З а м е ч а н и е. Определим величину $K_p(T)$:

$$K_p = \prod p_j^{\nu_j} \equiv K_p(T). \quad (3)$$

Связь между $K_p(T)$ и $K_c(T)$ дается соотношением

$$K_p(T) = (RT)^{\sum \nu_j} K_c(T). \quad (4)$$

Соотношение (2) или (3) определяет *изотерму реакции*.

23. С помощью (4.65) получаем

$$\ln K_p = -\frac{\Delta \bar{G}}{RT} = -\frac{1}{RT} \sum \nu_j \bar{G}_j^0(T)$$

и, следовательно,

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{d}{dT} \frac{\Delta \bar{G}}{RT} = \frac{\Delta \bar{H}}{RT^2}.$$

Здесь $\Delta \bar{H} = \sum \nu_j \bar{H}_j^0$ — стандартная энтальпия реакции (4.646). Используя соотношение (2) в решении задачи 22, имеем

$$\ln K_e = -\frac{1}{RT} \sum \nu_j (\bar{G}_j^0 + RT \ln RT)$$

и, таким образом,

$$\frac{d \ln K_e}{dT} = \frac{1}{RT^2} \sum \nu_j \bar{H}_j^0 - \frac{\sum \nu_j}{T} = \frac{1}{RT^2} \sum \nu_j (\bar{H}_j^0 - RT).$$

При температуре T и нормальном давлении p_j^0 мы можем считать $p_j^0 V_j^0 = RT$ (для 1 моль). Тогда

$$\bar{H}_j^0 - RT = \bar{U}_j^0$$

и, следовательно,

$$\Delta \bar{U} \equiv \sum \nu_j \bar{U}_j^0,$$

где $\Delta \bar{U}$ — стандартная внутренняя энергия реакции.

24. В соответствии с (1.14)

$$[A] + [A_2] = \frac{p}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^6}{8,31 \cdot 10^7 \cdot (273 + 18)} = 4,19 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3.$$

Исключая $[A_2]$ из этого соотношения и из соотношения для величины K , приведенного в условии задачи, получаем $[A]^2 = (4,19 \cdot 10^{-5} - [A]) \cdot 1,70 \cdot 10^{-4}$, или

$$[A] = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3.$$

Для степени диссоциации имеем теперь

$$\frac{[A]}{[A] + 2[A_2]} = \frac{3,5}{2 \cdot 4,2 - 3,5} = 0,71.$$

Чтобы ответить на второй вопрос, воспользуемся полученным в предыдущей задаче уравнением изохоры реакции $d \ln K / dT = \Delta \bar{U} / RT^2$; тогда

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{5,0 \cdot 10^4 \cdot 4,2 \cdot 10^7}{8,3 \cdot 10^7 (273 + 18)^2} = 0,30.$$

Таким образом,

$$\ln \frac{K(19^\circ \text{C})}{K(18^\circ \text{C})} = 0,30, \text{ так что } K(19^\circ \text{C}) = 1,35 K(18^\circ \text{C}).$$

Далее, проводя вычисления, аналогичные выполненным выше, получаем $[A]^2 = (4,18 \cdot 10^{-5} - [A]) \cdot 1,35 \cdot 1,70 \cdot 10^{-4}$, так что

$$[A] = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3 \text{ и } \frac{[A]}{[A] + 2[A_2]} = 0,75.$$

25. Для решения задачи необходимо определить условие равновесия для реакции A_2 (газ) $\rightleftharpoons 2A$ (в Т). Таковым условием является, очевидно, условие $\bar{G}_{A_2(\text{газ})} = 2\bar{G}_{A(\text{Т})}$, которое в соответствии с (4.14') и (4.34) можно переписать в виде

$$\ln p_{A_2} = 2 \ln x_A + f(T),$$

где $f(T)$ — некоторая функция температуры. Получаем, таким образом,

$$x_A \sim p_{A_2}^{1/2}.$$

26. Условие равновесия для химической реакции CaCO_3 (твёрд.) $\rightleftharpoons \text{CaO}$ (твёрд.) + CO_2 (газ) имеет вид

$$\bar{G}_{\text{CaCO}_3 (\text{твёрд.})} = \bar{G}_{\text{CaO} (\text{твёрд.})} + \bar{G}_{\text{CO}_2 (\text{газ})}.$$

Если пренебречь зависимостью от давления химических потенциалов CaCO_3 и CaO , то условие равновесия можно переписать следующим образом:

$$RT \ln p_{\text{CO}_2} = \bar{G}_{\text{CaCO}_3}^0 - \bar{G}_{\text{CaO}}^0 - \bar{G}_{\text{CO}_2(\text{газ})}^0 = -\Delta\bar{G},$$

так что

$$\frac{d \ln p_{\text{CO}_2}}{dT} = -\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta\bar{G}}{RT} \right) = \frac{\Delta\bar{H}_T}{RT^2}.$$

Здесь мы использовали уравнение (4.14'); через $\Delta\bar{H}_T$ обозначена стандартная энтальпия перехода, которую можно вычислить с помощью приведенной в задаче формулы

$$\Delta\bar{H}_T = 51,957 - 10,707T \text{ кал.}$$

27. Так как в рассматриваемой реакции участвуют только чистые вещества, то термодинамические потенциалы реакции совпадают со стандартными термодинамическими потенциалами реакции и, следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta G &= \bar{G}_{\text{AgCl} (\text{твёрд.})}^0 + \bar{G}_{\text{Hg} (\text{жидк.})}^0 - \bar{G}_{\text{Ag} (\text{твёрд.})}^0 - \frac{1}{2} \bar{G}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{твёрд.})}^0 = \\ &= \Delta\bar{G} = -\mathfrak{F}E. \end{aligned}$$

Используя наблюдаемые значения E и $(\partial E/\partial T)_p$, находим $\Delta\bar{G} = -23068 \cdot 0,0455 = -1050 \text{ кал и}$

$$\Delta\bar{S} = \mathfrak{F} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 23068 \cdot 0,000338 = 7,80 \text{ кал/град},$$

так что

$$\Delta\bar{H} = \Delta\bar{G} + T\Delta\bar{S} = -1050 + 298,16 \cdot 7,80 = 1276 \text{ кал.}$$

28. По данным, приведенным в задаче, определим энтропию газообразной ртути:

$$\begin{aligned}\bar{S}_{\text{газ}}(630^\circ, 1 \text{ атм}) &= \left(59,9 + \frac{2330}{234,2} + 26,2 + \frac{59\,300}{630}\right) \cdot 10^7 = \\ &= 190,1 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль} \cdot \text{град}.\end{aligned}$$

С другой стороны, используя (4.14') и (4.15), имеем [для энтропии на 1 моль

$$\bar{S}(T, p) = R \left(\frac{5}{2} \ln T - \ln p + \frac{5}{2} + i \right)$$

(мы положили здесь $C_p^0 = \frac{5}{2}R$). Согласно третьему закону термодинамики, вычисленное по этой формуле значение энтропии при $T = 630^\circ \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$ должно совпадать с полученным выше значением. Имеем, таким образом, $190,1 \cdot 10^7 / 8,32 \cdot 10^7 = 16,1 - 0 + 2,5 + i$, или

$$i = 4,2 \text{ (атм)}.$$

Для расчетов с помощью логарифмических таблиц удобна величина $j = i / \ln 10$, носящая название условной химической постоянной:

$$j = 1,83 \text{ (атм)}.$$

З а м е ч а н и е. Тетрод и Сакур получили с помощью молекулярного рассмотрения теоретическое выражение:

$$i = \ln [(2\pi m)^{3/2} k^{5/2} \omega h^{-3}],$$

где h — постоянная Планка, m — масса атома, k — постоянная Больцмана, ω — статистический вес основного состояния атома. Полученное нами в задаче значение хорошо согласуется с вычисленным по этой формуле, если положить в ней $\omega = 1$. Отметим, что давление выражается в атмосферах.

29. В соответствии с (4.14') и (4.15) химический потенциал электронного газа вне металла записывается в виде

$$\bar{G}_e(T, p) = U_{e0} - \frac{5}{2} RT \ln T - RTi + RT \ln p.$$

Химический потенциал $\bar{G}_i$ внутри металла по предположению постоянен. Из условия равновесия $\bar{G}_e = \bar{G}_i$ получим

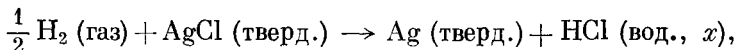
$$p = e^{i T^{5/2} e^{-W/RT}};$$

здесь $W = U_{e0} - \bar{G}_i$ — постоянная величина. Так как $\ln(p/T^{5/2}) = i - W/RT$, значение i можно определить, строя в плоскости $(1/T, \ln(p/T^{5/2}))$ прямую, проходящую через экспериментально найденные значения, и находя точку ее пересечения с осью

ординат:

$$i = \lim_{T \rightarrow \infty} \ln \frac{p}{T^{5/2}}.$$

30. Результирующая реакция, протекающая в данном элементе, имеет вид



так что термодинамический потенциал реакции определяется выражением

$$\Delta \bar{G} = \bar{G}_{\text{Ag(тв.)}} + \bar{G}_{\text{HCl(вод.)}} - \frac{1}{2} \bar{G}_{\text{H}_2(\text{газ})} - \bar{G}_{\text{AgCl(тв.)}}.$$

Здесь для Ag (тв.) и AgCl (тв.) можно использовать химические потенциалы при нормальном давлении $\bar{G}_{\text{Ag(тв.)}}^0$ и $\bar{G}_{\text{AgCl(тв.)}}^0$. Находя $\bar{G}_{\text{H}_2(\text{газ})}$ с помощью (4.14'), а $\bar{G}_{\text{HCl(вод.)}}$ с помощью (4.52), получаем

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G} &= \bar{G}_{\text{Ag(тв.)}}^0 + \Phi_{\text{HCl}}^0 + 2RT \ln (x\bar{\gamma}) - \\ &\quad - \frac{1}{2} (\bar{G}_{\text{H}_2(\text{газ})}^0 + RT \ln p_{\text{H}_2}) - \bar{G}_{\text{AgCl(тв.)}}^0 = \\ &= \Delta \bar{G}^0 + 2RT \ln (x\bar{\gamma}) - RT \ln p_{\text{H}_2}^{1/2}. \end{aligned}$$

Учитывая (4.71) и вводя

$$E^0 = -\frac{\Delta \bar{G}^0}{\mathfrak{F}} = \left[\bar{G}_{\text{AgCl(тв.)}}^0 + \frac{1}{2} \bar{G}_{\text{H}_2(\text{газ})}^0 - \bar{G}_{\text{Ag(тв.)}}^0 - \Phi_{\text{HCl}}^0 \right] \frac{1}{\mathfrak{F}},$$

найдем искомое выражение для э. д. с.

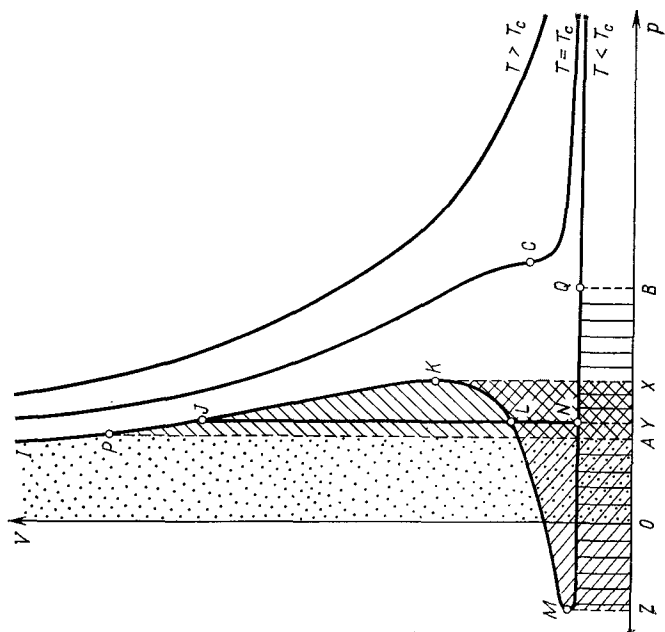
31. Для термодинамического потенциала справедливо уравнение $dG = -SdT + Vdp$, где p , V и T обозначают давление, объем и температуру системы. Зависимость G от давления определяется из соотношения

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V, \text{ или } G(p, T) = \int_0^p V(p, T) dp + \Phi(T); \quad (1)$$

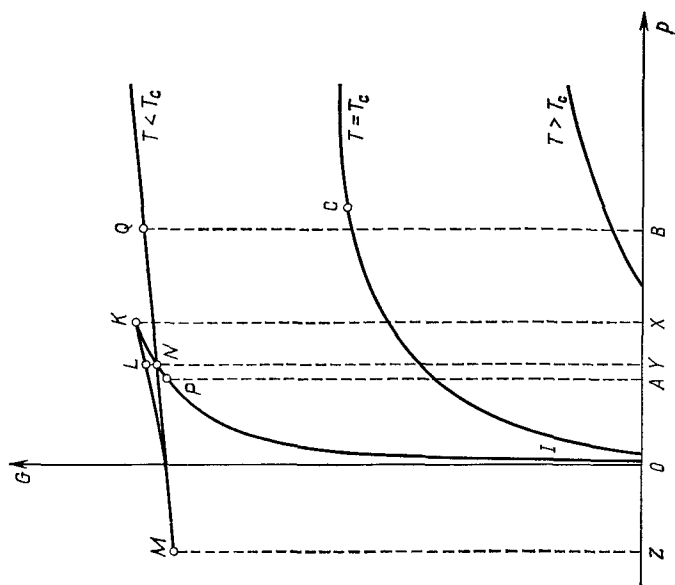
функция $\Phi(T)$ зависит только от температуры. Объем V находим из уравнения состояния ван дер Ваальса:

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2}. \quad (2)$$

Для температур ниже критической $T_c = 8a/27bR$ это уравнение трудно решить алгебраически относительно V . Чтобы получить некоторое представление относительно зависимости G от давления, следует использовать тот факт, что выражение в правой части (1)



Ф и г. 99;

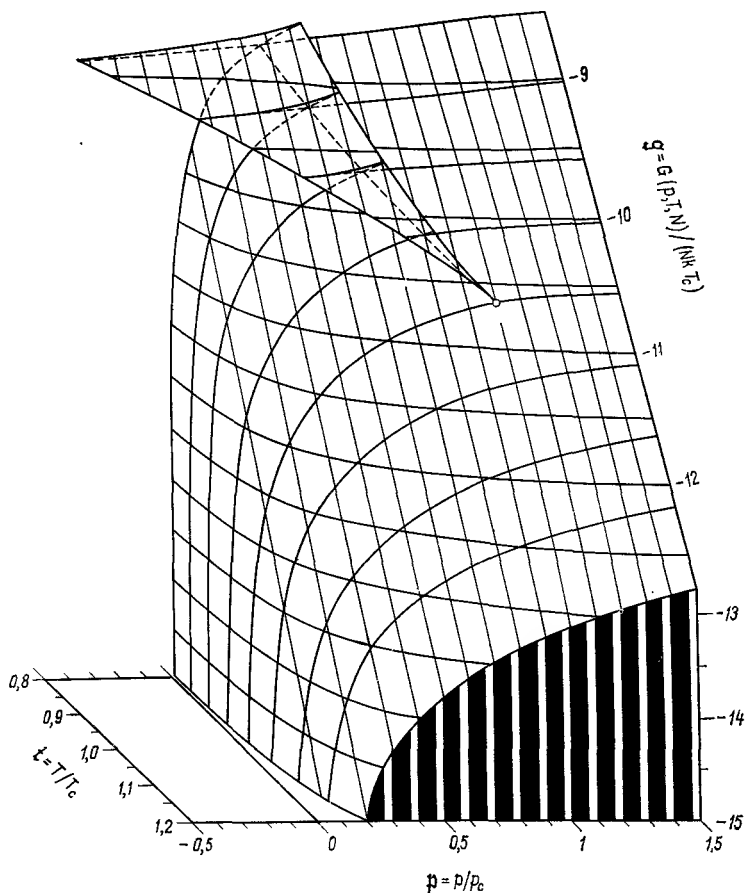


Ф и г. 100,

с точностью до последнего члена $\varphi(T)$ представляет собой площадь, заключенную между изотермой и осью p в плоскости $p - V$, как показано на фиг. 99 и 100.

На фиг. 99 представлены изотермы, описываемые уравнением (2). Как видно из соотношения (1), значение термодинамического потенциала в точке P равно площади, лежащей под изотермой IP , т. е. площади $IPAOI$ (начиная с точки I изотерма асимптотически приближается к оси V) плюс добавочная функция $\varphi(T)$. На фиг. 100 это значение представлено отрезком PA . Когда точка P движется вдоль изотермы и достигает точки K , значение функции G возрастает и становится равным площади $IKXOI$ плюс $\varphi(T)$ на фиг. 99, или отрезку KX на фиг. 100. Затем изотерма делает поворот, после которого точка P движется уже в отрицательном направлении оси p . Это значит, что $dp < 0$ и соответствующей площади в соотношении (1) следует приписать отрицательный знак. В точке L значение термодинамического потенциала уменьшается по сравнению со значением в точке K на величину площади $KXYLK$, а в точке M — на величину площади $KXZMLK$ (фиг. 99). Так как далее от точки M изотерма опять поворачивает в положительном направлении оси p , то термодинамический потенциал снова возрастает и в точке Q определяется площадью $QBZMNQ$ плюс значение в точке M , что соответствует отрезку QB на фиг. 100. Таким образом, используя уравнение ван дер Ваальса, мы получаем кривую зависимости G от p , содержащую отрезок KLM , соответствующий неустойчивым состояниям. В равновесном состоянии, однако, изотерма изображается не кривой $JKLMN$, а прямой линией JLN , параллельной оси V и проходящей таким образом, чтобы в соответствии с правилом Максвелла площади $JKLJ$ и $LNML$ были равны. Газ, которому соответствует точка J , находится в равновесии с жидкостью, которой соответствует точка N . Так как правило Максвелла выводится из условия равенства термодинамических потенциалов в точках J и N , на фиг. 100 эти точки совпадают. Если применить соотношение (1) к новой изотерме $IPJLNQ$, то получим кривую $IPNQ$ на фиг. 100. При движении точки P от J к N скорость возрастания площади претерпевает скачок, так что кривая G имеет излом в точке J . Легко видеть, что части JK и MN кривой G , полученной на основе уравнения ван дер Ваальса, относятся соответственно к метастабильным газу и жидкости. При $T > T_c$ термодинамический потенциал G становится плавной монотонно возрастающей функцией p . Что касается точки $T = T_c$, то кривая для G плавно подходит к ней со стороны высоких температур, но имеет излом при подходе со стороны низких температур.

При квазистатическом сжатии газа при $T < T_c$ плотность быстро возрастает с уменьшением объема, так как количество



Ф и г. 101. Свободная энергия как функция p и T .

Все величины выражены в приведенных единицах. (При вычислении химической постоянной использована атомная масса аргона.)

вещества остается постоянным, а жидкая фаза начинает образовываться уже в точке J . Когда часть газа превращается в жидкость, система становится двухфазной однокомпонентной. Полученная выше функция G представляет собой термодинамический потенциал всей системы, состоящей из газообразной и жидкой фаз, и остается постоянной до окончания процесса ожижения. Именно по этой причине точка, описывающая состояние системы, не движется на $p - G$ -диаграмме, но движется из J в N на $p - V$ -диаграмме. Когда все вещество системы переходит в жидкость,

состоянию системы отвечает точка N . При дальнейшем повышении давления происходит сжатие жидкой фазы. Возрастание термодинамического потенциала при этом происходит за счет того, что при сжатии система получает работу и тепло от окружения. Термодинамический потенциал как функция T и p представлен на фиг. 101.

32. Теплота перехода определяется разностью энтальпий на 1 моль: $L = \bar{H}_1 - \bar{H}_2$. Вспоминая, что $\bar{G}_1 = \bar{G}_2$, имеем $L = T \times (\bar{S}_1 - \bar{S}_2)$. В выражении

$$\frac{dL}{dT} = \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial L}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT},$$

производная dp/dT определяется уравнением Клапейрона — Клаузиуса: $dp/dT = L/T (\bar{V}_1 - \bar{V}_2)$. Остальные производные получим следующим образом:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p &= \frac{\partial (\bar{H}_1 - \bar{H}_2)}{\partial T} = C_{p1} - C_{p2}, \\ \left(\frac{\partial L}{\partial p} \right)_T &= \frac{\partial (\bar{H}_1 - \bar{H}_2)}{\partial p} = \bar{V}_1 - \bar{V}_2 + T \frac{\partial (\bar{S}_1 - \bar{S}_2)}{\partial p}. \end{aligned}$$

Используя соотношение Максвелла $\partial \bar{S}/\partial p = -\partial \bar{V}/\partial T$, находим

$$\frac{\partial (\bar{S}_1 - \bar{S}_2)}{\partial p} = -\bar{V}_1 \beta_1 + \bar{V}_2 \beta_2$$

и, следовательно,

$$\frac{dL}{dT} = C_{p1} - C_{p2} + \frac{L}{T} - \frac{L(\bar{V}_1 \beta_1 - \bar{V}_2 \beta_2)}{\bar{V}_1 - \bar{V}_2}.$$

В частном случае, когда фаза 2 представляет собой идеальный газ, имеем $\beta_2 = 1/T$ и $\bar{V}_1 \ll \bar{V}_2$, так что

$$\frac{L(\bar{V}_1 \beta_1 - \bar{V}_2 \beta_2)}{\bar{V}_1 - \bar{V}_2} \approx \frac{L}{T}.$$

Отсюда $dL/dT \approx C_{p1} - C_{p2}$.

33. Будем вычислять $c = Tds/dT$ вдоль кривой равновесия (кривой давления насыщенного пара) $p = p(T)$, т. е. $c = T(\partial s/\partial T)_p + T(\partial s/\partial p)_T dp/dT$. Подставляя сюда соотношение Максвелла $\partial s/\partial p = -\partial v/\partial T = -v\beta$ (β — коэффициент теплового расширения) и уравнение Клапейрона — Клаузиуса $dp/dT = r/T(v^g - v^l)$, получаем $c = c_p^g - v^g \beta r/(v^g - v^l)$. Поскольку $v^g \gg v^l$ и для идеального газа справедливо приближение $\beta = T^{-1}$, то $c = c_p^g - r/T$, или $c = c_p^l + dr/dT - r/T = c_p^l + Td(r/T)/dT$. Здесь мы учли приближенное уравнение из решения задачи 32.

Подставляя приведенные в задаче величины, получаем для воды при 100°C отрицательную теплоемкость $c = -1,07 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$. Это значит, что при отводе некоторого количества тепла температура водяных паров возрастает так, чтобы не нарушилось тепловое равновесие их с водой.

Если не использовать приближение идеального газа, то останется добавочный член $-rv^l \beta^l (v^g - v^l)$ и мы получим $c_s^g = c_s^l + Td(r/T)/dT$. Здесь c_s обозначает теплоемкость вдоль кривой равновесия. Для воды, однако, разница составляет лишь $5 \cdot 10^{-5} \text{ кал/г} \cdot \text{град}$, так что ею можно пренебречь.

34. а) Обозначим давление внутри капли жидкости через p' . Тогда условия механического равновесия (4.9) запишутся в виде

$$p' - p = \frac{2\gamma}{r}. \quad (1)$$

Условия равновесия при обмене веществом между каплей и ее паром определяются соотношением (4.10'):

$$\mu_l \left(T, p_r + \frac{2\gamma}{r} \right) = \mu_g (T, p_r); \quad (2)$$

здесь p_r обозначает давление пара, находящегося в равновесии с каплей радиусом r , т. е. давление насыщенного пара жидкой капли. В этих обозначениях обычное давление насыщенного пара p_s запишется как $p_s = p_\infty$. Оно определяется условием

$$\mu_l (T, p_\infty) = \mu_g (T, p_\infty). \quad (3)$$

Из (2), (3) и (4.14) получаем

$$\mu_l \left(p_r + \frac{2\gamma}{r} \right) - \mu_l (p_\infty) = kT \ln \frac{p_r}{p_\infty}. \quad (4)$$

Учитывая тот факт, что жидкость трудно сжимаема, т. е. химический потенциал мало меняется при изменении давления, мы можем разложить левую часть соотношения (4)

$$\mu_l \left(p_r + \frac{2\gamma}{r} \right) = \mu_l \left(p_\infty + p_r - p_\infty + \frac{2\gamma}{r} \right)$$

по переменной

$$p_r - p_\infty + \frac{2\gamma}{r},$$

тогда получаем

$$\left(p_r - p_\infty + \frac{2\gamma}{r} \right) v_l = kT \ln \frac{p_r}{p_\infty}, \quad (5)$$

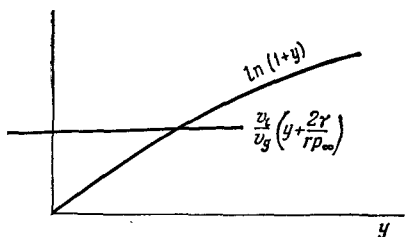
или

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{v_l p_\infty}{kT} \left(\frac{p_r}{p_\infty} - 1 + \frac{2\gamma}{r p_\infty} \right), \quad (6)$$

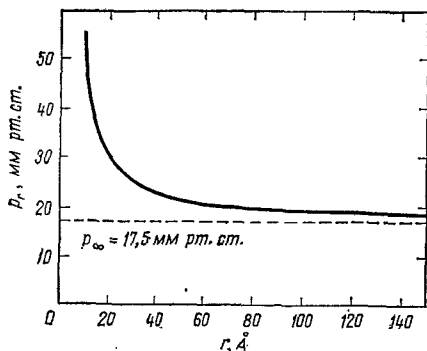
где мы использовали, что $v_l = \partial \mu_l / \partial p$. Обозначим удельный объем пара при давлении p_∞ и температуре T через v_g . Тогда $v_l p_\infty / kT = v_l / v_g \ll 1$. Положив $p_r / p_\infty = 1 + y$, перепишем (6) в виде

$$\ln(1 + y) = \frac{v_l}{v_g} \left(y + \frac{2\gamma}{r p_\infty} \right). \quad (6')$$

Так как v_l / v_g — обычно малая величина порядка 10^{-3} — 10^{-4} , то при определении точки пересечения функций, стоящих в обеих частях



Ф и г. 102.



Ф и г. 103.

написанного равенства (6'), можно пренебречь величиной y в скобках в правой части (правая часть представляет почти горизонтальную прямую линию, как показано на фиг. 102). Это эквивалентно использованию вместо (6) приближенного соотношения

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2v_l \gamma}{r k T}. \quad (7)$$

Из (7) получаем

$$p_r = p_\infty e^{2v_l \gamma / r k T}. \quad (8)$$

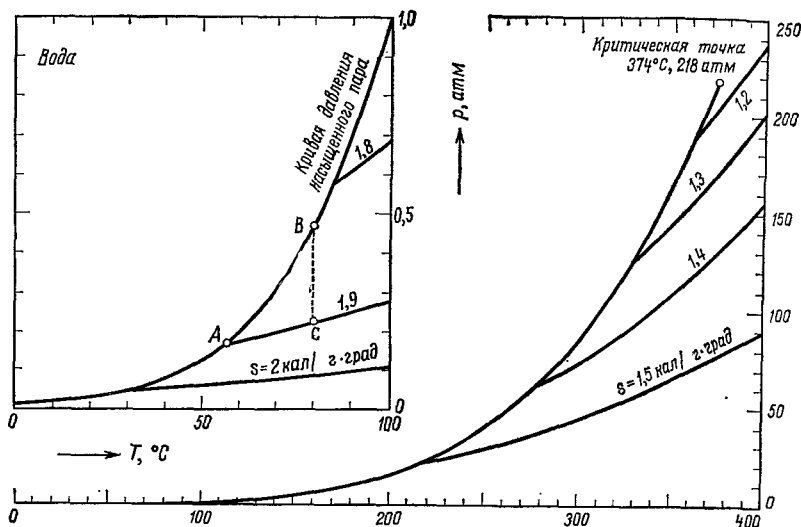
В качестве примера на фиг. 103 приведена зависимость давления пара от радиуса капли воды при 20°C .

б) Критический радиус r_c для заданного давления $p > p_\infty$ определяется условием $p = p_r = p_\infty \exp(2v_l \gamma / r k T)$. Так как над каплей, радиус которой меньше r_c , давление пара больше p , то такая капля, если она возникла, будет испаряться. Это значит, что r_c есть наименьший радиус, при котором может существовать устойчивая капля.

З а м е ч а н и е. По указанным причинам капле жидкости трудно образоваться в паре, в котором нет ядер конденсации, и пар становится пересыщенным. Если же в паре имеются мельчайшие частицы, например частицы пыли, то вокруг них обра-

зуются капли жидкости при условии, что давление пара выше величины p_r , соответствующей радиусу частиц r .

35. На фиг. 104 AB представляет собой кривую давления насыщенного пара. Отрицательная теплоемкость насыщенного пара означает, что энтропия его в точке A больше, чем в точке B . С другой стороны, при понижении давления вдоль изотермы от точки B энтропия, как легко видеть, возрастает $[(\partial s/\partial p)_T = -(\partial v/\partial T)_p < 0]$ и значение ее в точке C на изотерме совпадает со значением в точке A . Таким образом, изэнтропическая линия



Ф и г. 104.

AC имеет меньший наклон, чем кривая давления пересыщенного пара AB . К этому же результату можно прийти, сравнивая уравнение Клапейрона — Клаузиуса $dp/dT = L/T (v_g - v_l)$ с уравнением $(\partial p/\partial T)_s = c_p/T (\partial v/\partial T)_p$. Вспоминая решение задачи 33, нетрудно видеть, что последний метод эквивалентен определению знака теплоемкости пересыщенного пара. Мы видим теперь, что при внезапном расширении камеры Вильсона, при котором происходит адиабатическое расширение насыщенного пара, состояние пара изменяется вдоль CA и уходит влево от AB в область пересыщенного пара.

З а м е ч а н и е. Как указывалось в предыдущей задаче, каплям жидкости трудно образоваться даже в пересыщенном паре, если в нем нет ядер конденсации. Когда через камеру проходит какое-либо излучение, вдоль его пути образуются ионы. Если сразу же после этого происходит адиабатическое расширение

камеры, то в ней возникает пересыщенный пар. При этом возникшие под действием излучения ионы служат ядрами конденсации, на которых образуются капли тумана. Таким образом наблюдают следы частиц в камере Вильсона. (См. задачу 49, где объясняется, почему ионы являются ядрами конденсации.)

36. а) Следуя решениям задачи 24 в гл. 1 и задачи 29 в гл. 3, запишем свободную энергию единицы объема с учетом энергии магнитного поля в виде

$$\frac{F}{V} = \frac{F_0(T)}{V} + \frac{1}{4\pi} \int H dB.$$

Здесь $F_0(T)$ — значение свободной энергии при $H=0$ и $B=0$. В нашем случае удобно вместо F рассматривать функцию

$$G(H, T) = F - V \frac{BH}{4\pi} \quad (1)$$

и взять H в качестве одной из независимых переменных. Эффект Мейсснера означает, что

$$B(H) = 0 \quad \text{при } |H| < H_c$$

и

$$B(H) = H \quad \text{при } |H| > H_c.$$

Иными словами,

$$G_s = F_0(T) - \frac{V}{4\pi} \int_0^H B dH = F_0(T) \quad \text{при } |H| < H_c, \quad (2)$$

$$G_n = F_0(T) - \frac{V}{4\pi} \int_0^H B dH = F_0(T) - \frac{V}{8\pi} (H^2 - H_c^2) \quad \text{при } |H| \geq H_c, \quad (3)$$

так что

$$S_s - S_n = -\frac{\partial G_s}{\partial T} + \frac{\partial G_n}{\partial T} = \frac{V}{8\pi} \frac{dH_c^2}{dT}, \quad \text{или} \\ Q = T(S_n - S_s) = -\frac{V}{8\pi} \frac{dH_c^2}{dT}. \quad (4)$$

б) Для теплоемкости всей системы, занимающей объем V , напишем

$$C_n - C_s = T \frac{\partial (S_n - S_s)}{\partial T} = -\frac{TV}{8\pi} \frac{d^2 H_c^2}{dT^2} = \\ = -\frac{TV}{8\pi} \left[2 \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 + 2H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} \right]. \quad (5)$$

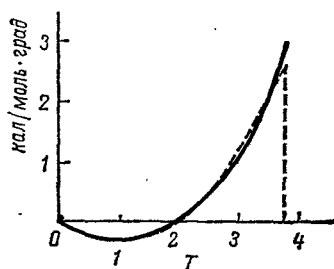
Полагая $T = T_0$ и $H_c = 0$ и переходя к величинам, отнесенным к 1 моль, получаем

$$\bar{C}_n - \bar{C}_s = -\frac{T\bar{V}}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 \quad (T = T_0). \quad (6)$$

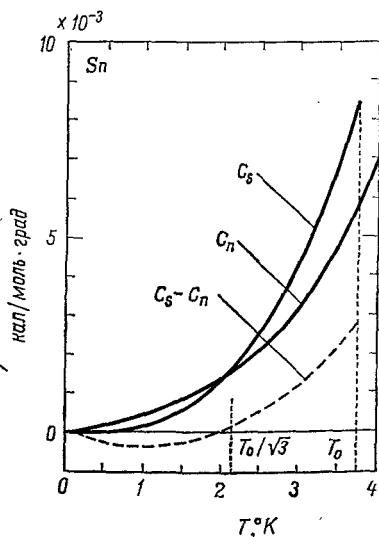
в) Положив $H_c = H_0 [1 - (T/T_0)^2]$, найдем из (5)

$$\bar{C}_n - \bar{C}_s = \frac{\bar{V}TH_0^2}{2\pi T_0^2} \left[1 - 3 \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \right]. \quad (7)$$

Кривая $C_s - C_n$ изображена на фиг. 105 пунктирной линией (сплошная линия представляет экспериментальные значения).



Ф и г. 105.



Ф и г. 106.

З а м е ч а н и е. Типичный ход кривых C_n и C_s приведен на фиг. 106.

37. Обозначим какую-нибудь из концентраций x_1 или x_2 через x , а газообразную и жидкую фазы будем отмечать соответственно индексами g и l . Кривые газовой фазы $x_g(T)$ и жидкой $x_l(T)$ определяются условиями

$$\begin{aligned} \bar{G}_{1g}(T, x_g) &= \bar{G}_{1l}(T, x_l), \\ \bar{G}_{2g}(T, x_g) &= \bar{G}_{2l}(T, x_l). \end{aligned} \quad (1)$$

Их поведение вблизи азеотропической точки $(T^0, x_g^0 = x_l^0)$ можно определить, полагая в уравнениях (1) $T = T^0 + \delta T$, $x_g = x_g^0 + \delta x_g$, $x_l = x_l^0 + \delta x_l$ и находя соотношение между δT , δx_g и δx_l . Разлагая

в ряд по δT , δx_g , δx_l , получаем из уравнений (1) с точностью до членов первого порядка малости

$$-\bar{S}_{1g}\delta T + \frac{\partial \bar{G}_{1g}}{\partial x_g} \delta x_g = -\bar{S}_{1l}\delta T + \frac{\partial \bar{G}_{1l}}{\partial x_l} \delta x_l, \quad (2a)$$

$$-\bar{S}_{2g}\delta T + \frac{\partial \bar{G}_{2g}}{\partial x_g} \delta x_g = -\bar{S}_{2l}\delta T + \frac{\partial \bar{G}_{2l}}{\partial x_l} \delta x_l. \quad (2б)$$

Здесь мы учли, что $\partial \bar{G}/\partial T = -\bar{S}$, и обозначили через $\bar{S}_{1g}$, . . . , $d\bar{G}_{1g}/dx_g$, . . . значения этих величин в азеотропической точке.

Используя уравнения Гиббса — Дюгема — $\bar{S}_l dT + x_{1l} d\bar{G}_{1l} + x_{2l} d\bar{G}_{2l} = 0$ и $-\bar{S}_g dT + x_{1g} d\bar{G}_{1g} + x_{2g} d\bar{G}_{2g} = 0$, мы можем определить δT следующим образом. Умножая (2a) на x_{1l}^0 , а (2б) на x_{2l}^0 и складывая их вместе, мы можем исключить δx_{2l} . При этом получаем $-(x_{1l}^0 \bar{S}_{1l} + x_{2l}^0 \bar{S}_{2l}) \delta T = -\bar{S}_{1l} \delta T$ в правой части и $-\bar{S}_{1g} \delta T$ в левой, где мы учли, что $x_{1l}^0 = x_{1g}^0$ и $x_{2l}^0 = x_{2g}^0$. Так как $\bar{S}_{1g} - \bar{S}_{1l} \neq 0$, то $\delta T = 0$. Это значит, что δT — величина по крайней мере второго порядка малости вдоль кривой газообразной фазы и кривой жидкой фазы.

38. Примем поперечное сечение стержня равным единице и обозначим через $C_m(x)$ концентрацию примесей в жидкой части стержня, когда длина затвердевшей части, отсчитываемая от левого конца, равна x . Пусть процесс затвердевания продолжается и длина затвердевшей части увеличивается на dx . При этом количество примесей, перешедшее из жидкой фазы в твердую, равно $kC_m(x) dx$. Эта величина равна изменению $d[C_m(x)(L-x)]$ количества примесей в жидкой фазе $C_m(x)(L-x)$, так что

$$\begin{aligned} d[C_m(x)(L-x)] &= -kC_m(x) dx, \\ \frac{dC_m}{dx}(L-x) &= -(k-1)C_m. \end{aligned} \quad (1)$$

Интегрируя это уравнение, получаем

$$C_m(x) = A \cdot (L-x)^{k-1} \quad (A — постоянная). \quad (2)$$

Так как концентрация примесей в исходной жидкой фазе была равна C_m^0 , то $AL^{k-1} = C_m^0$ и, следовательно,

$$C_m(x) = C_m^0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k-1}. \quad (3)$$

Концентрация примесей в твердой фазе, выпадающей в точке x , определяется следующим образом:

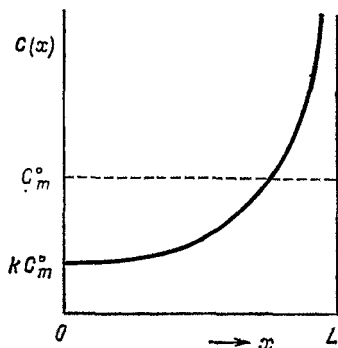
$$C(x) = kC_m(x) = kC_m^0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k-1}. \quad (4)$$

Эта функция изображена на фиг. 107 для случая $k < 1$. [Из полученной формулы следует, что $C(x) \rightarrow \infty$ при $x \rightarrow L$; это не вполне точно. Ошибка обусловлена использованием предположения о постоянстве величины k , что справедливо лишь для малых C .] Мы видим, что примеси собираются в правом конце стержня, а его левый конец очищается от них.

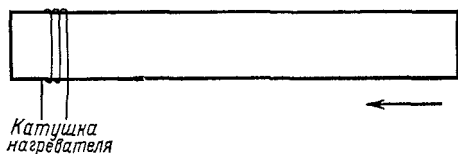
З а м е ч а н и е. *Зонная очистка.*

При очистке полупроводниковых материалов, например кремния и германия, стержень из этого материала пропускают через катушку индукционного нагревателя (фиг. 108).

При этом часть стержня, находящаяся вблизи катушки, плавится и перекристаллизуется, а примеси собираются в правом его конце (расплавленная часть сохраняет форму благодаря силам поверхностного натяжения). Причины этого ясны из приведенных выше расчетов. Метод получения очень



Ф и г. 107.



и г. 108.

чистых веществ, основанный на повторении такой зонной плавки, называется зонной очисткой. Наоборот, добавляя примесь к чистому веществу, можно с помощью зонной плавки получить вещество однородной концентрации (зонное выравнивание концентрации).

39. а) Соотношения между φ_i и молярными долями $x_i = N_i / \sum N_i$ имеют вид

$$x_1 = \frac{r\varphi_1}{r\varphi_1 + \varphi_2}, \quad x_2 = \frac{\varphi_2}{r\varphi_1 + \varphi_2}. \quad (1)$$

Разрешая их относительно φ_i , получаем

$$\varphi_1 = \frac{x_1}{x_1 + rx_2}, \quad \varphi_2 = \frac{rx_2}{x_1 + rx_2}. \quad (2)$$

Используя приведенное выражение для $\bar{G}_i$, находим далее, что при постоянных p и T

$$\begin{aligned} \sum x_i d\bar{G}_i &= (r\varphi_1 + \varphi_2)^{-1} \left(r\varphi_1 \left[RT \left\{ \frac{1}{\varphi_1} - \left(1 - \frac{1}{r} \right) \right\} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - 2w(1 - \varphi_1) \right] d\varphi_1 + \varphi_2 \left[RT \left\{ \frac{1}{\varphi_2} + (r - 1) \right\} - 2rw(1 - \varphi_2) \right] d\varphi_2 \right) = \\ &= (r\varphi_1 + \varphi_2)^{-1} ([RT\{\varphi_1 + r\varphi_2\} - 2rw\varphi_1\varphi_2] d\varphi_1 + \\ &\quad + [RT\{\varphi_1 + r\varphi_2\} - 2rw\varphi_1\varphi_2] d\varphi_2) = 0 \end{aligned}$$

(так как $d\varphi_1 + d\varphi_2 = 0$).

б) Так как $\bar{S}_i = -\partial\bar{G}_i/\partial T$, имеем

$$\begin{aligned} \bar{S}_1 &= \bar{S}_1^0 - R \left[\ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \varphi_2 \right], \\ \bar{S}_2 &= \bar{S}_2^0 - R [\ln \varphi_2 - (r - 1) \varphi_1] \end{aligned}$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} \bar{S} &= \sum x_i \bar{S}_i = \sum x_i \bar{S}_i^0 - \\ &\quad - R \left\{ x_1 \left[\ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \varphi_2 \right] + x_2 [\ln \varphi_2 - (r - 1) \varphi_1] \right\} = \\ &= \sum x_i \bar{S}_i^0 - R (x_1 \ln \varphi_1 + x_2 \ln \varphi_2). \quad (3) \end{aligned}$$

Здесь в противоположность случаю идеального раствора в выражении для энтропии смешения вместо x_i в качестве независимых переменных под знаками логарифмов стоят объемные доли φ_i . Произведем преобразование

$$\begin{aligned} -R(x_1 \ln \varphi_1 + x_2 \ln \varphi_2) &= \\ &= -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + R\{\ln[1 + (r - 1)x_2] - x_2 \ln r\}, \end{aligned}$$

видим, что в данном случае энтропия, вообще говоря, больше, чем в случае идеального раствора, если $r > 1$.

в) Используя соотношение $\bar{H}_i = \bar{G}_i + T\bar{S}_i$, получаем выражения для удельной молярной энтальпии:

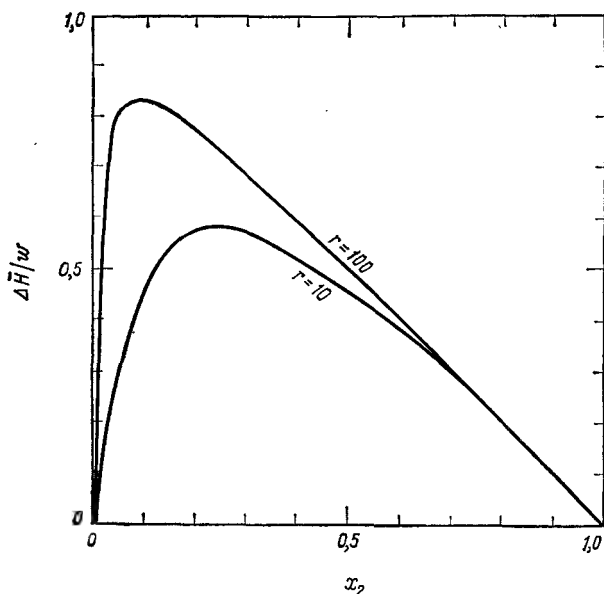
$$\bar{H}_1 = \bar{H}_1^0 + w\varphi_2^2, \quad \bar{H}_2 = \bar{H}_2^0 + rw\varphi_1^2;$$

следовательно, теплота смешения определится следующим образом:

$$\Delta\bar{H} = \sum x_i \bar{H}_i - \sum x_i \bar{H}_i^0 = w(x_1\varphi_2^2 + rx_2\varphi_1^2) = \frac{rx_1x_2}{x_1 + rx_2} w. \quad (4)$$

Она обращается в нуль при $x_2 = 0$ и $x_2 = 1$ и достигает максимального значения $rw/(V\sqrt{r} + 1)^2$ при $x_2 = 1/(1 + \sqrt{r})$. На фиг. 109 в качестве примеров приведены кривые для $r = 10$ и $r = 100$.

г) Вычислим теперь давление пара и осмотическое давление. Для этого воспользуемся результатами примера 6. При заданном



Ф и г. 109.

химическом потенциале активность растворителя описывается выражением

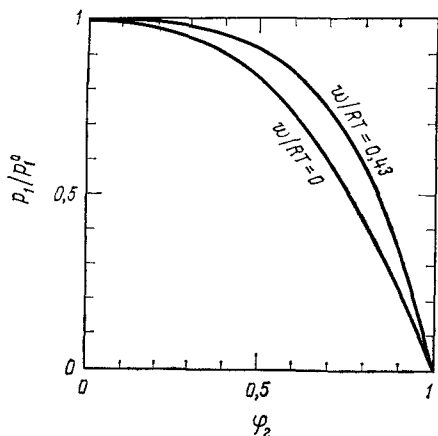
$$a_1 = (1 - \varphi_2) \exp \left[\left(1 - \frac{1}{r} \right) \varphi_2 + \frac{w}{RT} \varphi_2^2 \right]. \quad (5)$$

Таким образом, мы имеем

$$\frac{p_1}{p_1^0} = a_1 = (1 - \varphi_2) \exp \left[\left(1 - \frac{1}{r} \right) \varphi_2 + \frac{w}{RT} \varphi_2^2 \right], \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\pi \bar{V}_1^0}{RT} &= -\ln a_1 = -\ln (1 - \varphi_2) - \left(1 - \frac{1}{r} \right) \varphi_2 - \frac{w}{RT} \varphi_2^2 = \\ &= \frac{1}{r} \varphi_2 + \left(\frac{1}{2} - \frac{w}{RT} \right) \varphi_2^2 + \dots = \\ &= \frac{x_2}{1 + (r-1)x_2} + \left(\frac{1}{2} - \frac{w}{RT} \right) \left[\frac{rx_2}{1 + (r-1)x_2} \right]^2 + \dots \approx \\ &\approx x_2 + \left(\frac{1}{2} - \frac{w}{RT} \right) r^2 x_2^2 + \dots \quad (r \gg 1). \quad (7) \end{aligned}$$

При очень низких концентрациях, как и в случае идеальных разбавленных растворов, выполняется закон Вант-Гоффа. Однако при высокой степени полимеризации r отклонения от этого закона возникают уже при относительно малых молярных концентрациях. В качестве примеров на фиг. 110 приведены кривые зависимости давления пара p_1/p_1^0 от φ_2 при $r \rightarrow \infty$.



Ф и г. 110.

зависимости давления пара p_1/p_1^0 от φ_2 при $r \rightarrow \infty$.

40. Хотя между резервуарами I и II и происходит обмен ионами M^+ и X^- , однако в силу условия электрической нейтральности

$$x'_{M^+} = x'_{X^-}, \quad (1a)$$

$$x''_{M^+} = x''_{X^-} + x_2^0. \quad (1b)$$

Кроме того, из законов сохранения для M^+ и X^- вытекает

$$x'_{M^+} + x''_{M^+} = x_1^0 + x_2^0,$$

$$x'_{X^-} + x''_{X^-} = x_1^0. \quad (2)$$

С другой стороны, имеем условие равновесия

$$\bar{G}_{M^+X^-}(I) = \bar{G}_{M^+X^-}(II), \quad (3)$$

откуда в предположении идеального разбавленного раствора имеем

$$RT \ln(x'_{M^+}x'_{X^-}) = RT \ln(x''_{M^+}x''_{X^-}) \quad \text{или} \quad x'_{M^+}x'_{X^-} = x''_{M^+}x''_{X^-}. \quad (4)$$

Мы использовали здесь соотношения (4.33); объемные доли $\varphi_{M^+}^0$ и $\varphi_{X^-}^0$ имеют одинаковые значения в резервуарах I и II. Из (1a), (1b) и (2) получим теперь $(x'_{X^-})^2 = (x_1^0 - x''_{X^-})^2 = (x''_{X^-} + x_2^0)x''_{X^-}$ и, следовательно,

$$x''_{X^-} = \frac{x_1^{02}}{2x_1^0 + x_2^0}.$$

Аналогично

$$x'_{X^-} = \frac{x_1^0(x_1^0 + x_2^0)}{2x_1^0 + x_2^0}, \quad \text{или} \quad \frac{x'_{X^-}}{x''_{X^-}} = 1 + \frac{x_2^0}{x_1^0}.$$

Это значит, что вещество M^+X^- распределяется между резервуарами I и II в отношении $(x_1^0 + x_2^0) : x_1^0$.

41. Обозначим через Φ_I и Φ_{II} электростатические потенциалы фаз I и II. Тогда электрохимические потенциалы будут

$$\eta_{M^+} = \mu_{M^+} + e\Phi_I, \quad \eta_{X^-} = \mu_{X^-} - e\Phi_I,$$

$$\eta_{M^+} = \mu_{M^+} + e\Phi_{II}, \quad \eta_{X^-} = \mu_{X^-} - e\Phi_{II}.$$

Из условий равновесия $\eta'_{M+} = \eta''_{M+}$ и $\eta'_{X-} = \eta''_{X-}$ имеем

$$\frac{x'_{M+}}{x''_{M+}} = \exp \left[\frac{-e(\Phi_I - \Phi_{II})}{kT} \right], \quad \frac{x'_{X-}}{x''_{X-}} = \exp \left[\frac{e(\Phi_I - \Phi_{II})}{kT} \right], \quad (1)$$

где мы использовали для $\mu'_{M+}, \dots$ соотношение (4.33). Подставляя в (1) результаты, полученные при решении предыдущей задачи, находим

$$\Phi_I - \Phi_{II} = \frac{kT}{e} \ln \frac{x'_{X-}}{x''_{X-}} = \frac{kT}{e} \ln \left(1 + \frac{x_2^0}{x_1^0} \right).$$

З а м е ч а н и е. Из соотношений (1) можно получить соотношение (4) решения предыдущей задачи.

42. Здесь мы опять имеем дело с равновесием мембраны Доннана. Обозначим концентрацию ионов по одну и другую стороны мембраны I и II через x'_{M+} , x'_{X-} , x''_{M+} , x''_{X-} и x''_{R-} . При добавлении M^+X^- осмотическое давление становится равным

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}} (x''_{M+} + x''_{X-} + x''_{R-} - x'_{M+} - x'_{X-})$$

($\bar{V}$ — молярный объем воды). Используя решение задачи 40 (при $x_2^0 = x''_{R-}$), запишем

$$\frac{\pi \bar{V}}{RT} = 2(x''_{X-} + x''_{R-}) - 2x'_{X-} = 2x''_{R-} \left(\frac{x''_{R-} + x_1^0}{x''_{R-} + 2x_1^0} \right).$$

Таким образом, осмотическое давление, имевшее начальное значение $(RT/\bar{V}) 2x''_{R-}$, при добавлении M^+X^- постепенно уменьшается, стремясь в пределе больших количеств M^+X^- к половине своего начального значения. Этого и следовало ожидать. В фазе II ионы R^- все время сохраняют свою концентрацию x''_{R-} . До добавления раствора M^+X^- ионы M^+ не проходят через полупроницаемую мембрану из-за электрического притяжения ионов R^- и остаются в фазе II, так что осмотическое давление имеет значение, соответствующее раствору с концентрацией ионов R^- , равной $2x''_{R-}$. При добавлении M^+X^- разность концентраций ионов M^+ и X^- в фазах I и II постепенно уменьшается (влияние наличия ионов R^- соответственно ослабляется), и наконец они становятся равными: различие между двумя фазами теперь заключается лишь в наличии ионов R^- .

З а м е ч а н и е. В биологических явлениях большую роль играет тот факт, что небольшие добавки электролитов чрезвычайно сильно влияют на осмотическое давление коллоидных растворов, например белка или крахмала. (Очень многие из таких коллоидов представляют собой так называемые амфотерные электролиты, в которых те или иные ионы могут быть либо положительными, либо отрицательными в зависимости от значения pH .)

43. Выведем прежде всего необходимые соотношения. Для малых значений x_2 имеем (см. пример 8)

$$\ln a_1 = -\nu x_2 g = -\frac{\nu m_2 \bar{M}_1}{1000} g, \quad g = 1 + \frac{1}{x_2} \int_0^{x_2} x_2 \frac{\partial \ln \bar{\gamma}}{\partial x_2} dx_2. \quad (1)$$

Используя решение примера 6, запишем

$$\Delta T = -\frac{RT_1^{02}}{L_1} \ln a_1 = \nu \frac{RT_1^{02}}{L_1} \frac{\bar{M}_1 m_2}{1000} g \equiv -\nu \lambda m_2 g.$$

Подставляя сюда $\nu = 2$ (так как $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$), $T_1^0 = 273,16^\circ$, $L_1 = -1436$ кал/моль, $R = 1,9870$ кал/моль·град и $\bar{M}_1 = 18,016$ г/моль, находим

$$\lambda \equiv -\frac{RT_1^{02}}{1000L_1} \bar{M}_1 = 1,860 \text{ град} \cdot \text{кг/моль}, \quad (2)$$

$$\theta = -\Delta T = 3,72 m_2 g \text{ град } (m_2 \text{ в моль/кг}).$$

Используя [уравнение (4.56) в качестве теоретического уравнения Дебая—Хюккеля и считая $D = 88,23$, $e = 4,802 \cdot 10^{-10}$ эл. стат. ед., $N_0 = 6,025 \cdot 10^{23}$ и $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град, находим $A = 1,12$. Так как можно положить $C_2 = \rho_1 m_2 \approx m_2$, имеем

$$\ln \bar{\gamma} = -\alpha \sqrt{m_2}, \quad \alpha = 1,12. \quad (3)$$

Заменяя в (1) x_2 на m_2 , получаем

$$\begin{aligned} g &= 1 + \frac{1}{m_2} \int_0^{m_2} m_2 \frac{\partial \ln \bar{\gamma}}{\partial m_2} dm_2 = 1 - \frac{\alpha}{2m_2} \int_0^{m_2} m_2^{1/2} dm_2 = \\ &= 1 - \frac{1}{3} \alpha \sqrt{m_2} = 1 - 0,375 \sqrt{m_2}. \end{aligned} \quad (4)$$

По данным, приведенным в условии задачи, можно вычислить $1 - g$, используя выражения (2) и (4). Результаты сведены в таблицу.

$m_2, 10^{-3} \text{ моль/кг}$	$1 - g$	
	эксперимент	уравнение Дебая — Хюккеля
0,627	0,021	0,009
1,179	0,011	0,012
1,245	0,017	0,013
1,474	0,011	0,014
2,228	0,017	0,017
3,526	0,020	0,022
4,520	0,022	0,025
6,879	0,025	0,031
10,633	0,027	0,039

44. Концентрацию доноров и электронов обозначим соответственно через N_d и n_e . Тогда концентрации D и D^+ будут равны $N_d - n_e$ и n_e . Используя для электронов проводимости приближение идеального газа ($p_e = n_e kT$), получаем из (4.14') и (4.15a) химический потенциал для электрона

$$\mu_e = \mu_e^0 - \frac{3}{2} kT \ln T - kT i_e + kT \ln n_e.$$

Предполагая твердый раствор идеальным, найдем для D и D^+ из (4.34):

$$\mu_D = \mu_D^0(T, p) + kT \ln \frac{N_d - n_e}{N_d},$$

$$\mu_{D^+} = \mu_{D^+}^0(T, p) + kT \ln \frac{n_e}{N_d}.$$

В соответствии с (4.63) при равновесии $\mu_D = \mu_{D^+} + \mu_e$ и, следовательно,

$$\frac{n_e^2}{N_d - n_e} \sim T^{3/2} \exp \left[-\frac{1}{kT} (\mu_e^0 + \mu_{D^+}^0 - \mu_D^0) \right].$$

В правой части величина $\mu_e^0 + \mu_{D^+}^0 - \mu_D^0$ равна энергии ионизации кристалла E_d . Таким образом, при $n_e \ll N_d$ ответ можно записать в виде

$$n_e \sim N_d^{1/2} T^{3/4} e^{-E_d/2kT}.$$

45. Результирующая реакция, записанная в условии задачи, происходит в два этапа: $\text{Ag (жидк.)} \rightarrow \text{Ag}^+ (\text{AgCl} - \text{KCl}) + e$ и $\text{Ag}^+ (\text{AgCl} - \text{KCl}) + e \rightarrow \text{Ag (Ag}_x\text{Au}_{1-x})$. В соответствии с (4.42) э. д. с. определяется выражением

$$\begin{aligned} \mathcal{E}E &= \bar{G}_{\text{Ag(Ag}_x\text{Au}_{1-x})} - \bar{G}_{\text{Ag(жидк.)}} = \\ &= \bar{G}_{\text{Ag(жидк.)}} + RT \ln(x\gamma) - \bar{G}_{\text{Ag(жидк.)}} = RT \ln(x\gamma), \end{aligned}$$

где γ обозначает активность. Если считать раствор идеальным, то $\gamma = 1$ и искомая величина при $x = 0,5$ и $T = 1360^\circ \text{K}$ будет

$$-\frac{1,987 \cdot 1360}{23\,060} \ln \frac{1}{2} = 0,082 \text{ в.}$$

Действительные значения γ можно определить по приведенным в условиях значениям x и E , пользуясь нижеследующей таблицей.

x	E	$\mathfrak{F}_{E/2, 303RT}$	$\lg x$	$\lg \gamma$	γ
0,846	0,021	0,078	-0,072	-0,006	0,986
0,716	0,045	0,167	-0,145	-0,022	0,950
0,602	0,074	0,274	-0,220	-0,054	0,884
0,471	0,114	0,422	-0,327	-0,095	0,804
0,263	0,198	0,734	-0,580	-0,154	0,701

46. Следуя (4.59'), запишем химическую реакцию



в виде

$$\sum \nu_k X_k = 0 \quad (\nu_a = -a, X_a = A, \dots). \quad (2)$$

Коэффициент реакции λ вводится с помощью соотношения (4.60), причем в начальном состоянии $\lambda = 0$. Термодинамический потенциал всей системы является функцией переменной λ :

$$G(n_A, n_B, \dots, n_L, \dots) = \sum_k n_k \bar{G}_k \equiv G(\lambda).$$

Химическое равновесие определяется соотношением $(\partial G / \partial \lambda)_{p, T} = 0$, т. е. в соответствии с (4.63):

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial \lambda} \right)_{p, T} = \Delta G = \sum \nu_k \bar{G}_k = 0. \quad (3)$$

Чтобы равновесие было устойчивым, функция $G(\lambda)$ при значении λ , определяемом уравнением (3), должна иметь минимум, т. е.

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \lambda^2} \right)_{p, T} = \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}}{\partial \lambda} \right)_{p, T} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \sum \nu_k \bar{G}_k > 0. \quad (4)$$

а) Изменение λ в зависимости от T при постоянном давлении определяется величиной $(\partial \lambda / \partial T)_{p, \Delta \bar{G}}$. При этом величина $\Delta \bar{G}$ должна оставаться равной нулю. Заметим, что

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_{p, \Delta \bar{G}} = \frac{\partial(\lambda, \Delta \bar{G})}{\partial(T, \Delta \bar{G})} = \frac{\partial(\lambda, \Delta \bar{G})}{\partial(\lambda, T)} \frac{\partial(\lambda, T)}{\partial(T, \Delta \bar{G})} = \frac{(\partial \Delta \bar{G} / \partial T)_{p, \lambda}}{(\partial \Delta \bar{G} / \partial \lambda)_{p, T}} \quad (5)$$

и

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \Delta \bar{G} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \sum \nu_k \bar{G}_k = - \sum \nu_k \bar{S}_k = - \Delta \bar{S} = - \frac{\Delta \bar{H}}{T} \quad (6)$$

(так как $\Delta \bar{G} = \Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S} = 0$). Здесь $\Delta \bar{H} = \sum \nu_k \bar{H}_k$ есть изменение энтальпии в ходе реакции, равное в соответствии с (3) $\partial H / \partial \lambda$.

Теперь соотношение (5) запишется в виде

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_{p, \Delta \bar{G}} = \frac{1}{T} \frac{(\partial H / \partial \lambda)_{p, T}}{(\partial \Delta \bar{G} / \partial \lambda)_{p, T}}. \quad (7)$$

Так как знаменатель в правой части положителен в силу условия (4), то величины $(\partial \lambda / \partial T)_{p, \Delta \bar{G}}$ и $(\partial H / \partial \lambda)_{p, T}$ имеют одинаковый знак. Если $\Delta \bar{H} > 0$, то реакция будет эндотермической и будет идти в прямом направлении (λ возрастает) при повышении температуры. При $\Delta \bar{H} < 0$ имеем экзотермическую реакцию, и при повышении температуры равновесие сдвигается в обратном направлении.

б) Если давление p меняется при постоянной температуре T , то имеем аналогичным образом

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)_{T, \Delta \bar{G}} = - \frac{(\partial \Delta \bar{G} / \partial p)_{T, \lambda}}{(\partial \Delta \bar{G} / \partial \lambda)_{p, T}} = - \frac{\Delta \bar{V}}{(\partial \Delta \bar{G} / \partial \lambda)_{p, T}}. \quad (8)$$

Здесь

$$\Delta \bar{V} = \sum v_k \bar{V}_k = \sum v_k \left(\frac{\partial \bar{G}_k}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{p, T}$$

есть изменение объема в ходе реакции. Так как знаменатель в правой части соотношения (8) положителен, то величины $(\partial \lambda / \partial p)_{T, \Delta \bar{G}}$ и $\Delta \bar{V}$ имеют разные знаки. При $\Delta \bar{V} > 0$, т. е. при возрастании объема в ходе реакции, химическое равновесие при реакции (1) смещается влево, если же $\Delta \bar{V} < 0$, то вправо. Таким образом, реакция идет в таком направлении, чтобы общий объем уменьшался.

47. Необходимыми условиями равновесия между газообразной фазой, которой соответствует точка E , и жидкой фазой, которой соответствует точка A (фиг. 111), является равенство давлений p , температур T и химических потенциалов μ обеих фаз. Первые два условия уже удовлетворены автоматически самим способом выбора точек A и E . Правило Максвелла можно получить из третьего условия

$$\mu_A(p, T) = \mu_E(p, T). \quad (1)$$

Для массы M , заключенной в объеме V , термодинамический потенциал, соответствующий состоянию A , равен

$$G_A(p, T) = M\mu_A(p, T) = U_A - TS_A + pV_A.$$

Для состояния E имеем $M\mu_E(p, T) = U_E - TS_E + pV_E$, так что соотношение (1) можно представить в виде

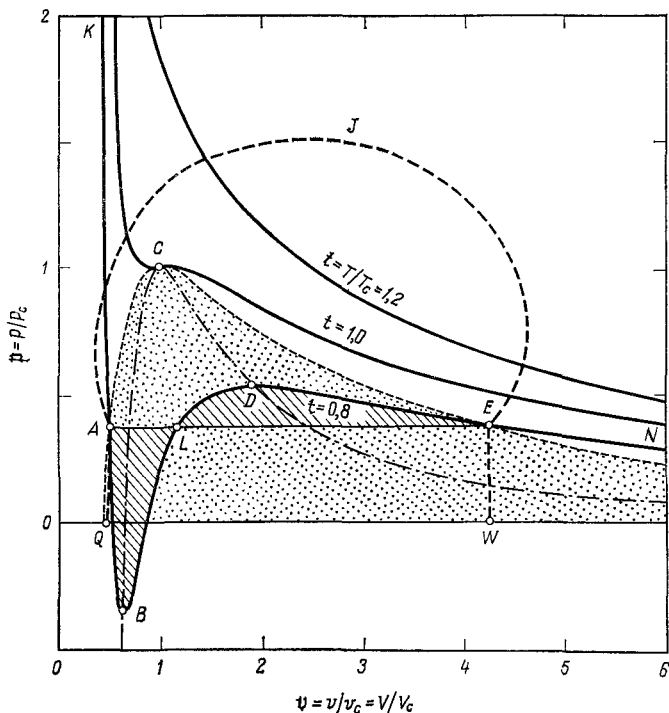
$$(U_E - U_A) - T(S_E - S_A) + p(V_E - V_A) = 0. \quad (2)$$

Таким образом, задача сводится к нахождению разности внутренних энергий $U_E - U_A$ и энтропий $S_E - S_A$.

Уравнение ван дер Ваальса для n молей газа в объеме V имеет вид

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2}. \quad (3)$$

Здесь a и b — константы, характеризующие вещество, а R — газовая постоянная. Следует заметить, что в случае равновесия



Ф и г. 111.

уравнение (3) применимо лишь к частям KA и EN изотермы, т. е. область ACE исключена. Если же уравнение (3) применимо, то теплоемкость при постоянном объеме c_v становится функцией только T (см. гл. 2, решение задачи 34). Чтобы вычислить разность энтропий $S_E - S_A$, достаточно рассмотреть произвольный квазистатический процесс AJE , с помощью которого можно осуществить переход из точки A в точку E , не выходя из области применимости уравнения (3), например процесс, изображенный

пунктиром на фиг. 111. При фиксированном значении M величина S является функцией V и T и

$$\begin{aligned} S_E - S_A &= \int_A^E dS = \int_A^E \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \right] = \\ &= \int_A^E \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + \int_A^E \frac{M c_V(T)}{T} dT. \end{aligned} \quad (4)$$

При последнем преобразовании мы использовали соотношение Максвелла $(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V$. Так как точки A и E относятся к состояниям с одинаковой температурой, то последний интеграл в (4) должен обращаться в нуль. Учитывая уравнение (3), получаем

$$S_E - S_A = \int_{V_A}^{V_E} \frac{nR}{V - nb} dV = nR \ln \frac{V_E - nb}{V_A - nb}. \quad (5)$$

Аналогичным образом, используя (3.21б), найдем разность внутренних энергий

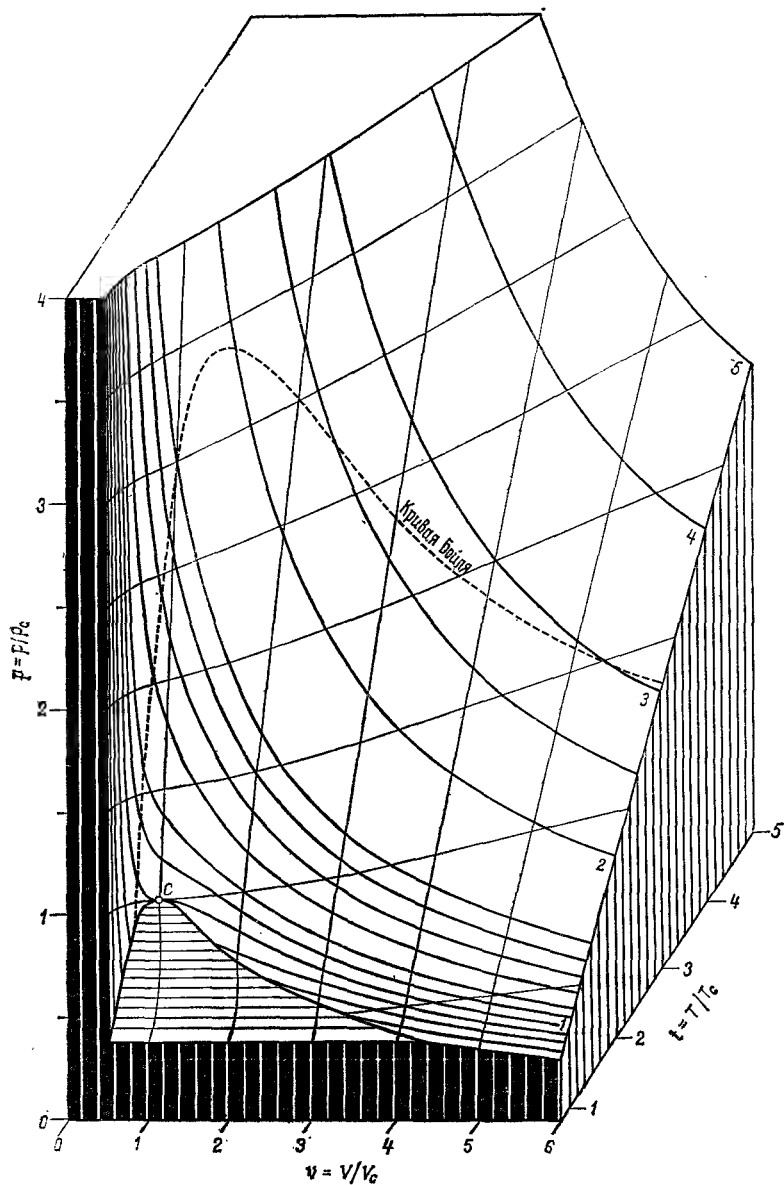
$$\begin{aligned} U_E - U_A &= \int_A^E dU = \int_A^E \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \right] = \\ &= \int_A^E \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV + \int_A^E M c_V(T) dT = \\ &= \int_{V_A}^{V_E} \frac{n^2 a}{V^2} dV + 0 = n^2 a \left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_E} \right). \end{aligned} \quad (6)$$

Из (5) и (6) имеем далее

$$(U_E - U_A) - T(S_E - S_A) = - \left(nRT \ln \frac{V_E - nb}{V_A - nb} + \frac{n^2 a}{V_E} - \frac{n^2 a}{V_A} \right). \quad (7)$$

Но эта разность как раз равна интегралу от $p dV$ вдоль изотермы $ABLDE$, если считать, что уравнение (3) справедливо для всех состояний, включая метастабильные и нестабильные,

$$\begin{aligned} \int_{ABLDE} p dV &= \int_{V_A}^{V_E} \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \right) dV = \\ &= \left[nRT \ln(V - nb) + \frac{n^2 a}{V} \right]_{V=V_A}^{V=V_E}. \end{aligned} \quad (8)$$



Ф и г. 112.

Таким образом, учитывая (2), получаем

$$\int_{ABLDE} p dV = p (V_E - V_A). \quad (9)$$

Так как p есть давление в точках A и E , то правая часть (9) соответствует площади прямоугольника $AEWQA$ на фиг. 111. Левая часть соответствует площади фигуры $ABLDEWQA$ между изотермой $ABLDE$ и осью V . Таким образом, соотношение (9) означает, что площадь $DELD$ равна площади $ALBA$. Это и есть правило Максвелла. Чтобы перейти к удельному объему $v = V/M$, поделим обе части уравнения (9) на полную массу M . Удельные объемы в точках A и E , т. е. v_l и v_g , становятся функциями только переменной T (или только p). [Давление p для заданной температуры T можно определить, решая уравнение (1). Обратное положение также справедливо; например, при $p = 1$ атм для воды получим $T = 100^\circ \text{C}$.]

З а м е ч а н и е. Для удобства на фиг. 112 изображена поверхность, описываемая уравнением состояния ван дер Ваальса, где показаны также горизонтальные линии типа AE на фиг. 111, определяемые с помощью правила Максвелла и соответствующие состояниям, в которых сосуществуют газообразная и жидкая фазы.

48. Рассмотрим свободную энергию единицы объема $F(M, T)$, причем будем считать, что изменением объема можно пренебречь. Так как мы рассматриваем ферромагнетик вблизи точки Кюри, величину M можно считать малой. Будем предполагать, что $F(M, T)$ как функцию M можно разложить в ряд

$$F(M, T) = F(0, T) + \alpha(T) \frac{M^2}{2!} + \beta(T) \frac{M^4}{4!} + \dots \quad (1)$$

(Здесь нечетные степени M отсутствуют, так как оба направления намагниченности эквивалентны.) Намагниченность $M(H)$ определяется из условия равновесия при наличии магнитного поля

$$F(M, T) - HM = \min. \quad (2)$$

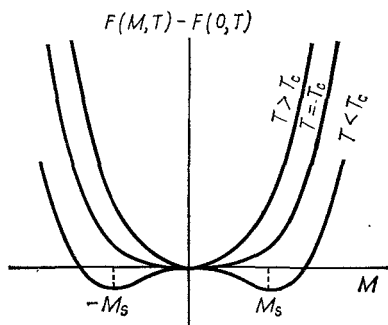
Прежде всего, при $T > T_c$ для $H \neq 0$ намагниченность $M = \chi_T H$ пропорциональна H (для не слишком больших значений $|H|$). Поэтому, сохраняя в разложении (1) только члены до второго порядка по M , получаем из условия (2)

$$\frac{\partial}{\partial M} \left(\frac{1}{2} \alpha M^2 - HM \right) = 0, \quad \text{или} \quad M = \frac{H}{\alpha}, \quad (3)$$

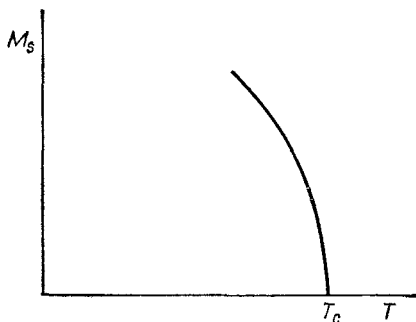
так что

$$\alpha = \frac{1}{\chi_T}, \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{T - T_c}{A}. \quad (4)$$

При $T < T_c$ коэффициент α в разложении (1) становится отрицательным, и кривая зависимости $F(M, T)$ от M имеет максимум при $M = 0$. Если $\beta > 0$, то $F(M, T)$ имеет при $M \neq 0$ два минимума за счет членов M^4 (фиг. 113). При $H = 0$ эти минимумы обу-



Ф и г. 113.



Ф и г. 114.

словливают спонтанную намагниченность M_s . Для исследования поведения вблизи точки Кюри мы можем положить $\beta(T) \approx \beta(T_c)$, при этом получаем

$$\alpha M_s + \frac{1}{6} \beta M_s^3 = 0$$

и, следовательно,

$$M_s = \sqrt{-\frac{6\alpha}{\beta}} \approx \left[\frac{6(T_c - T)}{A\beta(T_c)} \right]^{1/2}. \quad (5)$$

Это выражение и описывает поведение спонтанной намагниченности ниже T_c (фиг. 114).

Таким образом, при $H = 0$ имеем

$$M = 0, \quad F(T) = F(0, T) \quad \text{при} \quad T > T_c, \quad (6a)$$

$$M = M_s, \quad F(T) = F(0, T) - \frac{3\alpha^2}{\beta} + \dots \quad \text{при} \quad T < T_c. \quad (6b)$$

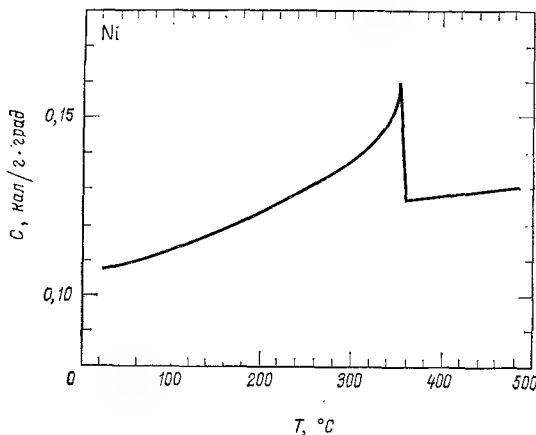
Из этих соотношений можно вычислить $S = -\partial F / \partial T$ и $C = T \partial S / \partial T = -T \partial^2 F / \partial T^2$. Второй член в (6б) определяет разрыв теплоемкости. Имеем

$$\Delta C = C_{T_c-0} - C_{T_c+0} = \frac{6T_c}{A^2\beta(T_c)}. \quad (7)$$

На фиг. 115 качественно представлен ход кривой теплоемкости.

49. Представим себе каплю воды радиусом r , в центре которой находится частица (ион) радиусом a с электрическим зарядом e . На расстоянии ρ от центра капли имеется электрическое поле

$E = e/\epsilon r^2$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость воды. Как было показано в гл. 3, задача 29, вследствие поляризации, обусловленной электрическим полем, свободная энергия на единицу



Ф и г. 115.

объема уменьшается на величину $-(\epsilon - 1) E^2/8\pi$. Полное изменение свободной энергии капли получаем, интегрируя это выражение по объему капли:

$$\begin{aligned} \Delta F = - \int_a^r \frac{\epsilon-1}{8\pi} \frac{e^2}{\epsilon^2 \rho^4} 4\pi \rho^2 d\rho &= -\frac{1}{2} e^2 \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{r}\right) \frac{1}{\epsilon} = \\ &= e^2 \frac{1-1/\epsilon}{2r\epsilon} + \text{const.} \end{aligned} \quad (1)$$

Если достаточно большой объем водяных паров вместе с каплей рассматривать как заданную систему, а оставшуюся часть водяных паров — как термостат (фиг. 116), то мы придем к условиям равновесия (3.28):

$$\delta U - T\delta S + p\delta(V' + V'') - \mu\delta(N' + N'') > 0.$$

Одним штрихом отмечены величины, относящиеся к жидкой фазе. Подставляя для δU выражение (4.8), в котором учтена поверхностная энергия, получаем

$$\begin{aligned} (p - p')\delta V' + \gamma\delta\sigma + [\mu'(T, p') - \mu''(T, p)]\delta N' + \\ + \delta \left[\frac{e^2}{2r\epsilon} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \right] \geq 0. \end{aligned}$$

Если пренебречь зависимостью ϵ от плотности и положить $d\sigma = (2/r)dV'$, а $dr = (1/4\pi r^2)dV'$, то полученное неравенство можно

переписать следующим образом:

$$\left[-p' + p + \frac{2\gamma}{r} - \frac{e^2}{8\pi\epsilon r^4} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \right] \delta V' + [\mu'(T, p') - \mu''(T, p)] \delta N' \geq 0.$$

При равновесии

$$p' = p + \frac{2\gamma}{r} - \frac{e^2}{8\pi\epsilon r^4} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (\text{уравнение Дж. Дж. Томсона}) \quad (2)$$

и условие

$$\mu'(T, p') = \mu''(T, p)$$

выполняется. Из этих двух уравнений и определяется критический радиус r .

Следует заметить, что в случае плоской границы для насыщенного пара выполняется условие $\mu'(p_s) = \mu''(p_s)$, в то время как в настоящем случае неравенство $\mu'(p') < \mu''(p)$ может иметь место не только для пересыщенного пара [$\mu'(p) < \mu''(p)$], но и для ненасыщенного пара [$\mu'(p) > \mu''(p)$], так как при достаточно малых r уравнению (2) удовлетворяют $p' < p$ ($\partial\mu/\partial p = v > 0$). Иными словами, жидкая фаза более устойчива (см. § 2, п. 1) и капля воды может расти. Таким образом, электрические заряды играют важную роль при конденсации водяных паров и образовании облаков и тумана в атмосфере. Относительно камеры Вильсона см. замечание к решению задачи 35.

50. Общие условия разделения фаз приведены в примере 2. Действуя аналогично примеру 7 и используя результат задачи 39, запишем

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G}{RT} &\equiv f(\varphi) = x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 - (x_1 \bar{G}_1^0 + x_2 \bar{G}_2^0) = \\ &= \frac{1}{r - (r-1)\varphi} \left[r(1-\varphi) \ln(1-\varphi) + \varphi \ln \varphi + \frac{rw}{RT} \varphi(1-\varphi) \right]. \quad (1) \end{aligned}$$

Здесь мы заменили φ_2 на φ . Будем дальше также заменять x_2 на x . Разделение на две фазы происходит в том случае, когда кривая зависимости $\Delta G/RT$ от x имеет два минимума. Сумма первых двух членов в квадратных скобках в соотношении (1) дает кривую, имеющую вертикальные касательные при $\varphi \sim 0$ и $\varphi \sim 1$ и обращенную выпуклостью вниз при $0 < \varphi < 1$, в то время как третий член дает выпуклость вверх при $w > 0$. Таким образом, если значение w/RT достаточно велико, на кривой имеются два минимума и максимум между ними. Исследуем это условие.

Прежде всего имеем

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{d}{dx} \frac{rx}{1+(r-1)x} = \frac{\varphi^2}{rx^2}, \quad \text{или} \quad \frac{d}{dx} \frac{\Delta G}{RT} = \frac{f'(\varphi) \varphi^2}{rx^2}. \quad (2)$$

Для $f(\varphi) = g(\varphi)/[r - (r-1)\varphi]$, где

$$g(\varphi) = r(1-\varphi) \ln(1-\varphi) + \varphi \ln \varphi + \frac{rw}{RT} \varphi(1-\varphi), \quad (3)$$

находим

$$f'(\varphi) = \frac{g'(\varphi)}{r-(r-1)\varphi} + \frac{(r-1)g(\varphi)}{[r-(r-1)\varphi]^2}, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} f''(\varphi) &= \frac{g''}{r-(r-1)\varphi} + \frac{2(r-1)g'}{[r-(r-1)\varphi]^2} + \frac{2(r-1)^2 g}{[r-(r-1)\varphi]^3} = \\ &= \frac{g''}{r-(r-1)\varphi} + 2(r-1)f'. \end{aligned} \quad (5)$$

Чтобы три корня уравнения $f'(\varphi) = 0$ совпадали, должны выполняться условия $f''(\varphi) = 0$ и $f'''(\varphi) = 0$, что эквивалентно условиям $g''(\varphi) = 0$ и $g'''(\varphi) = 0$. Действительно, при $f' = 0$ из (5) имеем, что $g'' = 0$, а получив из (5) значение $f'''(\varphi)$ и положив его равным нулю, найдем $g'''(\varphi) = 0$. В соответствии с (3) эти условия могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} \frac{r}{1-\varphi} + \frac{1}{\varphi} - 2 \frac{rw}{RT} &= 0, \\ \frac{r}{(1-\varphi)^2} - \frac{1}{\varphi^2} &= 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Обозначим корень этих уравнений через φ_c . Так как $0 < \varphi \leq 1$ и $0 < 1-\varphi < 1$, из второго уравнения имеем $1-\varphi_c = -\sqrt{r}\varphi_c$ и, следовательно, $\varphi_c = 1/(1+\sqrt{r})$. Подставляя это в первое уравнение, находим

$$\frac{w}{RT_c} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{r}} \right)^2. \quad (7)$$

Как указывалось выше, разделение на две фазы имеет место при $w > 0$ и $T < T_c$ ($w/RT > w/RT_c$). Концентрации в разделенных фазах φ' и φ'' определяются условием $f'(\varphi) = 0$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Poggendorf Annalen (Annalen der Physik und Chemie), Bd. CXXV, S. 351—400 (1850).
2. Gibbs J. W., The Scientific Papers, vol. 1, New York, 1906. (Имеется перевод: Дж. Гиббс, Термодинамические работы, М., 1950.)
3. Gibbs J. W., Trans. Connecticut Academy, vol. III, p. 108—248 (1875).

4. Onsager L., Phys. Rev., 65, 117 (1944).
5. Tisza L., M.I.T. Laboratory of Electronics Technical Report, № 127, 1949.
6. Tisza L., Phase Transitions in Solids, New York, 1951.
7. Yang C. N., Lee T. D., Phys. Rev., 87, 404, 410 (1952).
8. Rice O. K., Journ. Chem. Phys., 22, 1535 (1954).
9. Kubo R., Statistical Mechanics, Amsterdam, 1965. (Имеется перевод: Р. Кубо, Статистическая механика, изд-во «Мир», 1967.)
10. Bridgeman P. W., The Nature of Thermodynamics, London, 1943.
11. Lehninger A. L., Bioenergetics, New York, 1965.
12. Ehrenfest P., Leiden Commem., S. 75 (1933).

Предметный указатель¹⁾

Абсолютный нуль температуры 150, 170, 192
Адиабата 97, 108
Адиабатический температурный коэффициент 171
Азеотропия 246
Активность 211
— коэффициент 235
Амфотерный электролит 285
Аналитическая формулировка термодинамики 142
Аррениуса теория диссоциации 214
Атмосферное давление 44

Бойля кривая 36, 40, 41
Больцмана постоянная 25, 269
Большой потенциал 143

Вагнера — Энгельгардта элемент 249
ван дер Ваальса газа внутренняя энергия 129
— — критическое состояние 36
— — теплоемкость удельная при постоянном объеме 103
— — термодинамический потенциал 244
— — уравнение состояния 26, 36, 38, 129, 135, 290
— — энтропия 129
— — эффект Джоуля — Томсона 135

Вант Гоффа закон 235, 284
Вечный двигатель второго рода 75
— — первого рода 17
Взаимодействие механическое 13
— тепловое 13
Вильсона камера 245, 251, 277
Вирнальное разложение 28
Вирнальный коэффициент 28, 119
Внутреннее трение 48
Внутренняя сила 21
— энергия 16, 143, 157
Водород 84, 85
Возгонка 246
Воздух 32, 45
— теплоемкость 163, 164
— энтальпия 160

Второй закон термодинамики 86
Высокополимерный раствор 247, 251, 284, 296

Газовая постоянная 25
Гей-Люссака эксперимент 102
Генри закон 209, 240, 259
Гиббса — Гельмгольца уравнение 105
Гиббса — Дюгема уравнение 146, 173, 190, 209, 222, 234, 240, 248, 258
Гиббса — Пойнтинга уравнение 201
Гиббса правило фаз 204
— уравнение 82

Давление атмосферное 52
— равновесное 253
Даниэля элемент 216, 217, 236
Двухкомпонентная система 222
Дебая — Хюккеля уравнение 213, 249

Джоулево тепло 70
Джоуля — Томсона коэффициент 101, 102, 105, 120, 135, 136
— — процесс 171, 180
— — эксперимент 41, 101
— — эффект 105, 135

Джоуля цикл 97

— эффект 176, 198

Дизеля цикл 97

Диссоциация 212, 243, 267

— давление 243

— степень 235, 242

— тепловая 235

Дитеричи уравнение состояния 44, 56, 105, 134

Диффузия 103, 248

Диэлектрик 175, 194—196

Доннана мембраны равновесие 248, 285

Дюгема — Маргулеса уравнение 259

Естественные независимые переменные 142, 143

Жидкая фаза 219, 224

Жидкость 208

— переохлажденная 101, 118

1) Курсивом выделены номера тех страниц, на которых дается основное определение данного термина.

Закон действующих масс 215

— сохранения энергии 16

Замерзание 226, 228, 230, 262, 263

Зонная очистка 281

— плавка 247

Идеальные газы, смесь 25, 56, 173, 183, 206

Идеальный газ, внутренняя энергия 46, 53, 167

— — свободная энергия 116, 167

— — теплоемкость 172

— — термодинамический потенциал 116

— — уравнение состояния 25

— — энтальпия 46

— — энтропия 97, 99, 111, 167

Изотерма 220

Интегрирующий множитель 83, 127

Интенсивная величина 14

Инфинитезимальный процесс 15

Ионизация энергии 236

Ионная сила 213

Источник частиц 13

Калория термодинамическая 19

Капля жидкости 276, 296

Каратеодори принцип 75, 103, 125, 126

Карно принцип 75

— цикл 44, 73, 113, 122

Кельвина уравнение 105

Кипения точка 228, 229, 241, 262

Клаузиуса — Клапейрона уравнение 200, 252, 262, 274, 277

Клаузиуса неравенство 81

— принцип 74, 125, 126

— уравнение 44, 65

Конденсатор плоский 175

Конденсированная фаза 225

Константа равновесия 216, 219, 242, 296, 297

Контактная разность потенциалов 236

Контакт термодинамический 13, 15

Концентрация 211

Кoeffициент полезного действия 75, 97

— продвижения реакции 215

Крамерса функция 143

Кривая газовой фазы 246, 279

Кривые жидкой и твердой фаз (ликвидус и солидус) 241, 246, 265, 279

Критическое состояние 36, 56

Кюри — Вейсса закон 104, 187, 192, 250

Кюри закон 28, 95, 102, 174, 192

— константа 28

— температура 250, 293, 294

Лапласа формула 238

Лежандра преобразование 146

Ле-Шателье — Брауна принцип 156, 157, 172, 182, 190

Ле-Шателье принцип 156, 249

Магнитная восприимчивость адiabатическая 46, 100, 114, 174, 191

— — изотермическая 46, 100, 104, 114, 173, 174

Магнитное поле 28, 45, 47, 57, 174, 175

— — критическое в сверхпроводниках 245

Магнитный диполь 57

— момент 45, 46

— поток 30, 58

Магнитострикция 104

Майера соотношение 31, 32, 44, 130 — цикл 44

Максвелла правило 41, 222, 237, 250, 252, 293

— соотношения (теоремы взаимности) 100, 116, 117, 119, 148, 166, 179, 189, 190, 197, 274, 291

— уравнения 48, 68, 69

Массе функция 143

Материальное взаимодействие 13, 21

Машина тепловая 73

Мейсснера эффект 245

Модуль упругости объемный 42

Молярная (молярная) доля 207, 211

Молярность 211

Молярность (молярная концентрация) 211

Намагниченность 28, 45, 57, 70

— спонтанная 294

Намагничивания работа 29, 70

Насыщенный пар 208, 209

— — адиабатическое расширение 277

— — давление 208—210, 212, 221, 238, 245, 275, 277

Натяжение 173, 176

Неголомомная система 103

Независимые переменные 14, 29, 142, 149

- Непрерывности уравнение 65
 Нулевой закон термодинамики 12, 48, 68
 Ожижение газа 138, 180
 Окружающая среда 11, 12
 Ома закон 69
 Осмотический коэффициент 234
 Осмотическое давление 228, 285
 Отто цикл 97
 Парамагнетик, внутренняя энергия 132, 173
 — идеальный 28
 — свободная энергия 175
 — термодинамический потенциал 173, 175
 — энтропия 132, 173, 192
 Пар перегретый 48
 — пересыщенный 245, 277
 Парциальное давление 26, 207
 Первый закон термодинамики 16, 66
 Переменные внешние 14
 — внутренние 14, 204
 Плавление 219, 262
 Планка функция 143
 Поверхностное натяжение 201, 223, 238
 Полное давление 207
 Полупроницаемая мембрана 248
 Преобразование переменных 149
 Принципы возрастания энтропии 88
 — максимальной работы 89
 Процесс адиабатический 16, 255
 — квазистатический 15
 — — изотермический 16
 — необратимый 16, 72
 — обратимый 15, 72
 Пружина 169, 192, 193
 Работа 13, 16, 17, 19, 21, 30, 47, 124
 — источник 13
 — максимальная 89
 — минимальная 89, 96, 104, 124
 Рабочее вещество 73
 Равновесие локальное 12
 — метастабильное 152, 253
 — механическое 150
 — тепловое 12, 88
 — — в постоянном магнитном поле 293
 — — условия 150—152
 — устойчивость 152, 231
 — химическое 214, 288
 Равновесия константа 216, 219, 242, 296, 297
 Размагничивание адиабатическое 102, 122, 174
 Размагничивающее поле 30, 70
 Раствор 209, 210, 212, 238, 259
 — двухкомпонентный (бинарный) 209, 238
 — идеальный 210, 240, 262
 — многокомпонентный 209
 — разбавленный 209, 262, 263
 — регулярный 210
 — сильных электролитов 212, 213, 238
 — твердый 208, 257, 263
 Растворенное вещество 209, 212, 240, 259
 Растворитель 209, 228, 240, 259
 Расширение адиабатическое 101, 110, 121, 174
 — коэффициент 104
 — свободное 44, 54, 99
 Рауля закон 209
 Реакция химическая 214, 288
 — — внутренняя энергия стандартная 267
 — — равновесие 266
 — — свободная энергия 214, 243
 — — термодинамический потенциал 218
 — — энтальпия 214, 243
 — экзотермическая 289
 — эндотермическая 289
 Сакура — Тетрода формула 269
 Сверхпроводящее состояние 245, 278
 Свободная энергия (Гельмгольца) 87, 143, 158, 170, 171, 175, 177, 187
 — — диэлектрика 194, 196
 — — поверхностная 224
 — энтальпия 158
 Сегрегации постоянная 246
 Сжимаемость адиабатическая 35, 100, 114, 172
 — изотермическая 35, 100, 104, 114, 172
 Система замкнутая 12
 — изолированная 11
 — макроскопическая 11
 — многокомпонентная 202
 — открытая 12
 — термодинамическая 11
 Скорость звука 43, 46, 50
 Соответственные состояния 36, 37, 45, 56
 Состояние термодинамическое 13

- Сосуществование двух фаз 199, 200, 221
 Сплав Cu — Ni 241
 Степени свободы 204
 Стефана — Больцмана закон 47
- Твердая фаза 226
 Температура 21
 — абсолютная (Кельвина) 22, 77, 99, 104, 131
 — критическая 36, 220, 244
 — теорема существования 48, 68
 — уменьшение при адиабатическом расширении 110, 174, 180
 — шкала 22, 77, 79, 80
 Тепловое излучение 47, 63, 64, 92
 Тепловой обмен (условия равновесия) 150
 — резервуар 13, 74, 81, 88
 Теплоемкость 22, 31, 147, 277
 — молярная 22
 — неотрицательная 167
 — отрицательная 275, 277
 — при постоянном давлении 22, 46, 105, 116, 147, 160, 161, 165
 — — — магнитном поле 46, 174
 — — — объеме 46, 116, 147, 160, 161, 165
 — — — химическом потенциале 174
 — — — электрическом поле 195
 — удельная 22, 31, 147
 — насыщенного пара 245, 274, 275
 Теплопроводность 48
 Теплота парообразования 219, 225
 — — скрытая 254
 — перехода 200
 — плавления 219, 263
 — расширения скрытая 104, 131
 Термодинамические неравенства 155
 — переменные (переменные состояния) 14
 — потенциалы 142, 143
 — функции 146, 147, 157
 Термодинамический потенциал Гиббса 96, 143, 147, 171, 183, 184
 Термодинамическое состояние 13
 Термометр газовый 22, 77, 105, 136
 Томсона (Кельвина) принцип 74, 90, 97, 103, 125, 127
 Томсона Дж. Дж. уравнение 296
 Третий закон термодинамики (теорема Нернста — Планка) 149, 170, 173, 186, 192, 219
 Тройная точка 205, 226, 237, 252, 253
- Удельные молярные величины 148
 Уравнение состояния 23, 99
 Устойчивость термодинамическая 185
- Фаза 199, 200, 204
 — внутреннее условие равновесия 204
 Фазовая диаграмма 227, 233, 240, 247, 257, 263
 Фазовое равновесие 199
 Фазовый переход высших порядков 201
 — — первого и второго рода 200
 Фазы, разделение 222
 Фарадея постоянная 218
 Ферромагнетик 293
 — теплоемкость 250, 294
 Фугативность 207, 212, 215, 239
 Функции состояния 14, 17
- Химическая постоянная 183, 206, 219, 269
 — — условная 269
 Химический потенциал 20, 148
 — — газа 206
- Цикл 15
 — необратимый 73
 — обратимый 73
- Эвтектическая точка 226, 241, 264
 Эйлера уравнение 147
 Экстенсивная величина 14, 239
 Электродвижущая сила 217, 218, 236, 243, 249
 Электронейтральности условие 213
 Электроны тепловые 243, 269
 Электрохимический потенциал 218
 Элемент электрохимический 216, 243
 Энергия 14, 16, 17, 157
 — переноса массы 16, 17, 202
 — удельная молярная 148
 Энтальпия 19, 41, 67, 143, 157, 171
 — удельная молярная 148
 Энтропия 82, 83, 143, 157, 171
 — аддитивность 83
 — зависимость от температуры 121
 — плавления 264
 — поверхности 255
 — смешения 95, 207
 — удельная молярная 148
- Якобиан 149

Оглавление

Предисловие редакторов перевода	5
Предисловие к английскому изданию	6
Предисловие к японскому изданию	7
Глава 1. Термодинамическое состояние и первый закон термодинамики	11
О с н о в н ы е п о л о ж е н и я	11
§ 1. Предмет термодинамики	11
§ 2. Понятие теплового равновесия (нулевой закон термодинамики)	12
§ 3. Термодинамический контакт	13
§ 4. Термодинамические величины	14
§ 5. Процесс изменения состояния	15
§ 6. Первый закон термодинамики	16
§ 7. Теплота и энтальпия	19
§ 8. Применение первого закона термодинамики к инфинитезимальным процессам	20
§ 9. Температура	21
§ 10. Теплоемкость. Удельная теплоемкость	22
§ 11. Уравнение состояния	23
§ 12. Замена независимых переменных	29
П р и м е р ы	29
З а д а ч и	42
Р е ш е н и я	48
Литература	71
Глава 2. Второй закон термодинамики	72
О с н о в н ы е п о л о ж е н и я	72
§ 1. Обратимые и необратимые процессы	72
§ 2. Лемма (цикл Карно)	73
§ 3. Второй закон термодинамики	74
§ 4. Коэффициент полезного действия общего цикла Карно	75
§ 5. Абсолютная температура	77
§ 6. Неравенство Клаузиуса для произвольного цикла	81
§ 7. Энтропия	82
§ 8. Аддитивность энтропии	83
§ 9. Общая формулировка второго закона термодинамики	86
§ 10. Направление реальных процессов	87
§ 11. Максимальная и минимальная работа	89
П р и м е р ы	90

Задачи	97
Решения	106
Литература	141
Глава 3. Термодинамические функции и условия равновесия . . .	142
Основные положения	142
§ 1. Термодинамические функции	142
§ 2. Преобразование Лежандра	146
§ 3. Уравнение Гиббса — Дюгема	146
§ 4. Определение термодинамических величин и термодинамических соотношения	147
§ 5. Третий закон термодинамики (теорема Нернста — Планка)	149
§ 6. Равновесие двух систем	150
§ 7. Условия равновесия для заданного термостата	151
§ 8. Термодинамические неравенства	153
§ 9. Принцип Ле-Шателье — Брауна	156
Примеры	158
Задачи	170
Решения	176
Литература	198
Глава 4. Равновесие фаз и химическое равновесие	199
Основные положения	199
§ 1. Фаза	199
§ 2. Равновесие между различными фазами чистого вещества	199
§ 3. Поверхностное натяжение	201
§ 4. Равновесие в многокомпонентной многофазной системе	202
§ 5. Правило фаз Гиббса	204
§ 6. Химический потенциал газа	206
§ 7. Химический потенциал и давление насыщенных паров жидкостей и твердых тел	208
§ 8. Разбавленные растворы	209
§ 9. Идеальные растворы (идеальные твердые растворы) и регулярные растворы	210
§ 10. Выражения для концентрации растворов	211
§ 11. Активность и коэффициент активности	211
§ 12*. Растворы сильных электролитов	212
§ 13. Химическое равновесие	214
§ 14. Термодинамика электрохимического элемента	216
§ 15. Применение третьего закона термодинамики	219
Примеры	220
Задачи	237
Решения	251
Литература	297
Предметный указатель	299